

Treball de Fi de Grau

Grau d'Enginyeria en Tecnologies industrials

Efectes barocalòrics colossals en cristalls plàstics derivats del neopentà

MEMÒRIA

Autor: Lorena Iglesias Gómez
Director/s: Josep Lluís Tamarit Mur
Co-Director/s: Pol Lloveras Muntané
Convocatòria: Gener 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Aquest projecte investiga els efectes calòrics resultants de l'aplicació d'un camp hidrostàtic (efectes barocalòrics, BCE). Els efectes calòrics s'entenen com els canvis d'entropia isotèrmics o els canvis de temperatura adiabàtics que pateix un material quan es troba sotmès a l'acció d'un determinat camp extern. L'objectiu és valorar les mostres seleccionades com a possibles candidates per les noves tecnologies de refrigeració. Aquestes noves tecnologies són més amigables amb el medi ambient que la compressió de gasos, el procediment més utilitzat actualment.

Per determinar l'efecte barocalòric, en la fase d'experimentació, s'han emprat la calorimetria d'escombrat diferencial, DSC, i l'anàlisi tèrmic diferencial sota pressió, DTA. Aquests mètodes experimentals permeten caracteritzar les transicions de fase de les mostres, indicant la temperatura de transició i oferint dades que amb un determinat processament donaran magnitud a l'efecte barocalòric.

Les mostres escollides per realitzar l'estudi són l'AMP i el PG, ambdós derivats del neopentà. Es tracta de cristalls plàstics que presenten fases plàstiques i una transició de primer ordre en estat sòlid, durant la qual es donen canvis importants de volum i d'entropia. Aquests grans canvis d'entropia tenen lloc per la calor latent associada al canvi de fase i per les nostres mostres provocaran un efecte barocalòric gegant.

A partir dels resultats obtinguts, s'ha observat que la temperatura de transició de les dues mostres augmenta quan s'incrementa la magnitud del camp hidrostàtic. Segueixen una tendència lineal en els dos casos: 5.9 K/kbar i 8.7 K/kbar pels escalfaments i refredaments de l'AMP respectivament i 7.7 K/kbar i 9.0 K/kbar per escalfaments i refredaments del PG. S'han trobat els canvis d'entropia de les transicions a diferents pressions i posteriorment l'efecte barocalòric, el canvi d'entropia isoterm màxim. S'han assolit els següents BCE gegants: 487.3 J·kg⁻¹·K⁻¹ per una pressió de 2.29 kbar en PG i per l'AMP de 646 J·kg⁻¹·K⁻¹ a 2.56 kbar.

Es pot concloure que a més de l'efecte barocalòric màxim, hi ha altres paràmetres importants per determinar si una mostra és òptima per ser utilitzada en les noves tecnologies de refrigeració. La histèresi té un paper fonamental per veure si el material podria treballar en una màquina amb funcionament cíclic, com és el cas de les màquines refrigeradores.

Contingut

| | |
|---|-----------|
| Resum | 1 |
| 1.Introducció | 5 |
| 2. Marc teòric | 7 |
| 2.1 Principis termodinàmics..... | 7 |
| 2.1.1 Principi Zero | 7 |
| 2.1.2 Primer Principi, energia interna, entalpia | 7 |
| 2.1.3 Segon Principi. Entropia | 9 |
| 2.2 Efectes calòrics | 15 |
| 2.2.1 Efecte magnetocalòric | 18 |
| 2.2.2 Efecte barocalòric | 21 |
| 2.3 Transicions de primer ordre, punt clau dels efectes calòrics..... | 24 |
| 2.3.1 Fases, Transicions de primer ordre | 24 |
| 2.3.2 Transicions de fase en sistemes simples | 26 |
| 2.3.3 Metastabilitat i histèresi. | 29 |
| 2.3.4 Equació de Clausius-Clapeyron | 31 |
| 2.3.5 Transicions de segon ordre | 31 |
| 3. Mètodes experimentals..... | 35 |
| 3.1 DSC: Calorimetria diferencial d'escombrat | 35 |
| 3.2 DTA: Anàlisi Tèrmic Diferencial | 39 |
| 3.2.1 Calibratge | 43 |
| 4. Materials òptims | 45 |
| 4.1 Primer material d'estudi, AMP..... | 47 |
| 4.2 Segon material d'estudi, PG..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 5. Anàlisi de resultats | 51 |
| 5.1 Relació Temperatura-pressió, Diagrames $T-p$ | 52 |
| 5.1.1 Clausius Clapeyron, determinació del canvi de volum | 53 |
| 5.2 DTA | 54 |
| 5.3 Canvis en l'entalpia i entropia | 55 |
| 5.3.1 Valors d'entropia i entalpia sense calibrar i calibrats..... | 55 |
| 5.3.2 Canvis acumulatius d'entropia | 60 |
| 5.4 Efecte Barocalòric..... | 62 |
| 5.4.1 Efecte Barocalòric Màxim..... | 66 |
| 5.4.2 RC..... | 67 |
| 5.4.3 Reversibilitat | 70 |
| 6. Mescles d'AMP i PG..... | 75 |
| 7. Viabilitat..... | 79 |
| 7.1 Impacte Social..... | 79 |
| 7.2 Viabilitat ambiental | 80 |
| 7.3 Viabilitat econòmica-financera..... | 81 |
| 8. Conclusions..... | 87 |
| 9. Bibliografia | 89 |
| APÈNDIX..... | 93 |
| A.1 Taula de resultats | 93 |
| A.2 Línies de base | 95 |
| AGRAÏMENTS..... | 99 |

1. Introducció

Els efectes calòrics s'entenen com els canvis d'entropia isotèrmics o els canvis de temperatura adiabàtics que pateix un material quan es troba sotmès a l'acció d'un determinat camp extern. Cada cop adquireix més interès estudiar i investigar l'efecte calòric que poden tenir algunes substàncies a l'estat sòlid. Això és degut a l'alta eficiència que han demostrat algunes d'elles per ser utilitzades en el camp de refrigeració i a què els procediments als quals se sotmeten són més ecològics enfront d'altres utilitzats, com la compressió de gasos, per exemple.

Per tant, l'ús de diverses propietats físiques per a la producció de fred hauria de facilitar el desenvolupament de materials assequibles que permetin la comercialització de sistemes domèstics i industrials de refrigeració en estat sòlid. S'espera que en un futur, a llarg termini, aquestes tècniques substitueixin els sistemes actuals per uns altres més respectuosos amb el medi ambient.

L'objectiu fonamental serà aprofundir més sobre els efectes calòrics i corroborar les conclusions que ja s'han extret d'altres investigacions i estudis anteriorment sobre la matèria. De fet, dels diferents efectes calòrics (magnetocalòric, electrocalòric, elastocalòric...) [1] el treball se centrarà en l'efecte barocalòric, és a dir, en l'efecte que s'aconsegueix a causa de l'aplicació de pressió hidrostàtica sobre la substància en estat sòlid. Aquest és el més viable o senzill de cara a aplicacions tecnològiques i l'experimentació, ja que els altres comporten algunes dificultats com la necessitat d'aplicar camps externs massa grans. No obstant això, s'espera que dispositius de refrigeració basats en efectes barocalòrics en l'estat sòlid tinguin rendiments similars a aquells obtinguts amb efectes magnetocalòrics [2,3], dels quals ja se n'han fabricat els primers prototips.

També s'espera donar a conèixer nous materials o substàncies òptimes i descartar-ne unes altres que no tinguin un efecte calòric considerable i suficient durant la seva transició de fase per poder ser aprofitades. En el treball es realitzarà l'anàlisi experimental de l'efecte barocalòric en dos compostos que són molt prometedors en aquest camp.

Aquesta memòria consta d'una introducció general a la termodinàmica i específica als efectes calòrics, una descripció dels diferents mètodes de mesura experimentals, una presentació de les mostres d'estudi, els resultats experimentals i subseqüent processament de les dades i les conclusions.

2. Marc teòric

La termodinàmica, entre altres objectius, estudia els intercanvis d'energia en forma de calor i treball entre diferents sistemes. A les magnituds macroscòpiques que es relacionen amb l'estat intern d'un sistema se les anomena coordenades termodinàmiques. La fita última de la termodinàmica és trobar entre les coordenades termodinàmiques relacions generals coherents amb els principis bàsics de la física.

La termodinàmica basa les seves anàlisis en alguns principis, entre ells: Principi zero, referent al concepte de temperatura; el Primer Principi de la termodinàmica, que ens parla de la conservació de l'energia i el Segon Principi de la termodinàmica, que ens defineix l'entropia. A continuació anem a parlar de cadascun d'ells, posant èmfasi en el Segon Principi i el concepte d'entropia.

2.1 Principis termodinàmics

2.1.1 Principi Zero

El Principi Zero de la termodinàmica ens diu que si tenim dos cossos A i B, amb diferent temperatura, T , un de l'altre, i els posem en contacte, aquests aconseguiran la mateixa temperatura, és a dir, estaran en equilibri tèrmic. Si després un tercer cos, C, està en equilibri tèrmic també amb A, llavors A, B i C tindran la mateixa T mentre estiguin en contacte.

D'aquest principi podem inferir el concepte de temperatura, la qual és una condició que cada cos té i que l'home ha après a mesurar mitjançant sistemes arbitraris i escales de referència (escales termomètriques).

2.1.2 Primer Principi, energia interna, entalpia

El Primer Principi de la termodinàmica es refereix al concepte d'energia interna, treball i calor.

En un sistema tancat adiabàtic (no hi ha intercanvi de calor amb altres sistemes o el seu entorn) i que evoluciona d'un estat inicial A a un altre estat final B, el treball realitzat no depèn ni del tipus de treball ni del procés seguit.

El Primer Principi ens diu que si sobre un sistema amb una determinada energia interna es realitza un treball mitjançant un procés no adiabàtic, l'energia interna del sistema variarà. A la diferència de l'energia interna del sistema i a la quantitat de treball la denominem calor. La calor és l'energia interna bescanviada per un sistema com a resultat d'una interacció tèrmica. Pensem que el nostre sistema és un recipient metàl·lic amb aigua; podem elevar la temperatura de l'aigua per fricció amb una cullera o per escalfament directe en un encenedor; en el primer cas, estem fent un treball sobre el sistema i en el segon li transmetem calor. Per conveni es diu que la calor és positiva quan és rebuda pel sistema i el treball és positiu quan el realitza el sistema.

El treball i la calor no són més que diferents manifestacions d'energia en trànsit. És per això que l'energia no es crea ni es destrueix, sinó que, durant un procés solament es transforma en les seves diverses manifestacions [4].

$$\Delta U = Q - W \quad \text{on,} \quad (\text{equació 2.1})$$

- ΔU és la variació d'energia interna del sistema.
- Q és la calor intercanviada pel sistema a través d'unes parets ben definides.
- W és el treball intercanviat pel sistema amb el seu entorn.

Amb aquest primer principi queda introduïda la funció d'estat d'energia interna. Aquesta a la vegada determina una altra funció d'estat que és l'entalpia:

$$H = U + p \cdot V \quad (\text{equació 2.2})$$

La variació d'entalpia expressa una mesura de la quantitat de calor absorbida o cedida per un sistema termodinàmic, és a dir, la que s'intercanvia amb l'entorn en un procés a pressió externa constant.

Tenint en compte aquest fet, amb el Primer Principi, podem extreure una altra relació.

Amb pressió externa constant es té que el treball es defineix com:

$$W = p\Delta V \quad (\text{equació 2.3})$$

Per tant el Primer Principi quedaria:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad (\text{equació 2.4})$$

D'altra banda, si aïllem la calor Q_p , es té:

$$Q_p = \Delta(U + pV) \quad (\text{equació 2.5})$$

Si recuperem l'equació 2.2 de l'entalpia arribem a aquesta última equació que mostra l'anterior explicació sobre l'entalpia i la calor:

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{equació 2.6})$$

2.1.3 Segon Principi. Entropia

Ara sí, anem a veure el contingut del Segon Principi de la termodinàmica. En termes més o menys senzills diria el següent: "No existeix un procés l'únic resultat del qual sigui l'absorció de calor d'una font i la conversió íntegra d'aquesta calor en treball" [5].

Aquest principi (Principi de Kelvin-Planck) va néixer de l'estudi del rendiment de màquines i millorament tecnològic de les mateixes. És necessari assenyalar dues coses: primer, la segona llei de la termodinàmica no és una conseqüència de la primera, sinó una llei independent; segon, la segona llei ens parla de les restriccions que existeixen en utilitzar l'energia en diferents processos. No existeix una màquina que utilitzi energia interna d'una sola font de calor.

El Primer Principi de la termodinàmica deia que en tot procés termodinàmic l'energia es conserva. Aquest principi no és suficient per determinar si un procés concret pot passar o no. Per exemple, en un procés cíclic es pot convertir tot el treball en calor però no es pot produir el procés invers, és a dir transformar tota la calor absorbida en treball encara que en aquest cas tampoc s'estigui incomplint el Primer Principi. Amb aquest exemple es dedueix també que no totes les formes d'energia són igualment aprofitables. És per aquesta raó que feia falta un Segon Principi que indiqués quan pot ocórrer un procés i quan no, independentment que el Primer Principi sigui vàlid.

En aquest principi es presenta i defineix una nova funció d'estat, l'entropia, que permetrà caracteritzar en quin sentit tenen lloc els processos. En el subapartat 2.2, on es parla dels efectes calòrics, es veurà la importància d'aquesta variable, d'aquesta funció d'estat, per poder quantificar l'efecte calòric.

A causa d'aquesta llei també s'ha vist que el flux espontani de calor sempre és unidireccional, des dels cossos de major temperatura cap als de menor temperatura, fins a aconseguir un equilibri tèrmic.

L'aplicació més coneguda és la de les màquines tèrmiques, que obtenen treball mecànic mitjançant aportació de calor d'una font o focus calent, per cedir part d'aquesta calor a la font o focus o embornal fred. La diferència entre les dues calors té el seu equivalent en el treball mecànic obtingut.

A continuació s'explicarà i s'aprofundirà en els conceptes i aplicacions que implica aquest Segon Principi.

2.1.3.1 Màquina Tèrmica

Una màquina tèrmica és un dispositiu, l'objectiu del qual és convertir la calor en treball. Per aconseguir-lo necessita una substància de treball com aire, benzina, vapor... que realitza una sèrie de transformacions termodinàmiques de forma cíclica perquè la màquina pugui funcionar de forma contínua. A través d'aquestes transformacions la substància absorbeix calor (normalment d'una font) i la transforma en treball.

El desenvolupament de la Termodinàmica i sobretot del Segon Principi ve motivat per la necessitat d'augmentar la quantitat de calor absorbida. Així s'arriba al primer enunciat del Segon Principi de Kelvin-Planck amb el qual s'ha introduït l'apartat 2.1.3.

Aquest enunciat implica que la quantitat d'energia que no ha pogut ser transformada en treball ha d'alliberar-se en forma de calor a un altre focus tèrmic, és a dir, una màquina ha de treballar almenys entre dos focus. L'esquema bàsic de funcionament està representat a la *Figura 2.1*.

En l'esquema s'aprecia que absorbeix una calor Q_1 d'un focus calent que es troba a una temperatura T_1 , produeix un treball W i cedeix una calor Q_2 a una font que es troba a una T_2 més baixa que T_1 .

Com es pot observar la màquina treballa en cicles, amb la qual cosa el punt inicial i final és el mateix i totes les variacions de funcions d'estat valen 0.

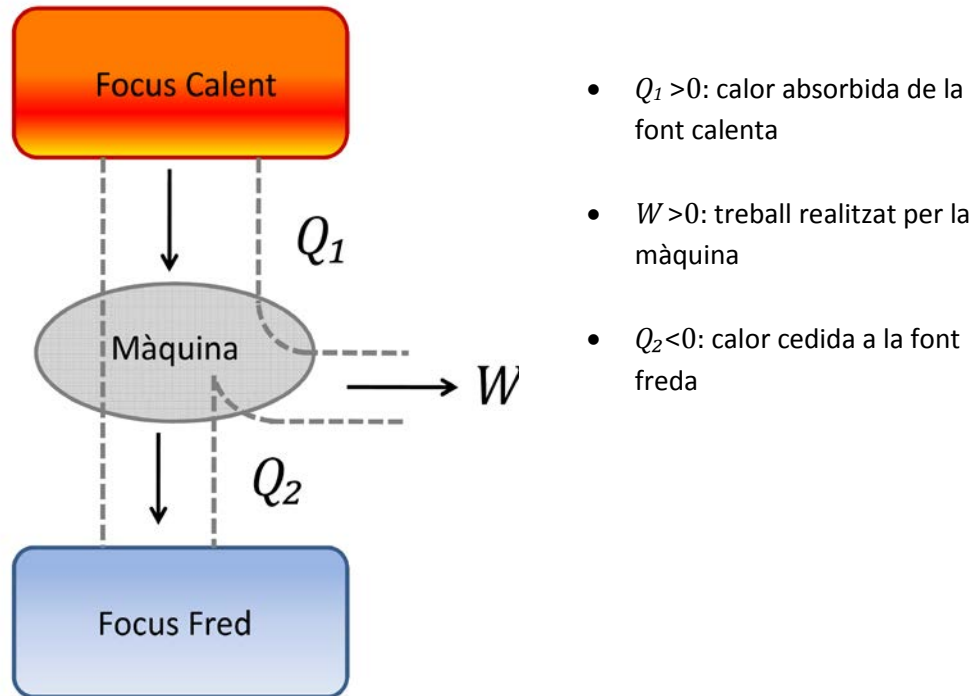


Figura 2.1 Representació dels intercanvis de calor i treball entre la màquina tèrmica i els dos focus de l'entorn.

Amb la qual cosa, aplicant Primer principi (equació 2.1) i tenint en compte que l'energia interna era funció d'estat:

$$Q = \Delta U + W \rightarrow Q_1 + Q_2 = W \quad (\text{equació 2.7})$$

$$W = Q_1 - |Q_2| \quad (\text{equació 2.8})$$

D'altra banda el rendiment de la màquina tèrmica es calcula com: $\eta = \frac{W}{Q_1}$ (equació 2.9)

ja que l'objectiu de la màquina és augmentar la relació entre el treball produït i la calor absorbida. Segons l'enunciat de Kelvin-Planck, el rendiment sempre serà menor a 1.

2.1.3.2 Refrigerador

Un refrigerador és un dispositiu que té com a objectiu extreure calor d'un cos a una certa temperatura i cedir-lo a un altre que es troba a una temperatura superior. El funcionament i necessitat d'una substància de treball és igual que amb les màquines tèrmiques. No obstant això, se sap que el pas de calor d'un cos fred a un altre calent no succeeix de forma espontània. D'aquí surt un nou enunciat de Clausius del Segon Principi: 'No és possible el pas de calor d'un cos fred a un calent sense treball' [5]. Aquest postulat va ser publicat per Clausius en 1854 en alemany [6] i dos anys més tard, l'any 1856 en anglès [7]. La representació d'un refrigerador es troba a la Figura 2.2:

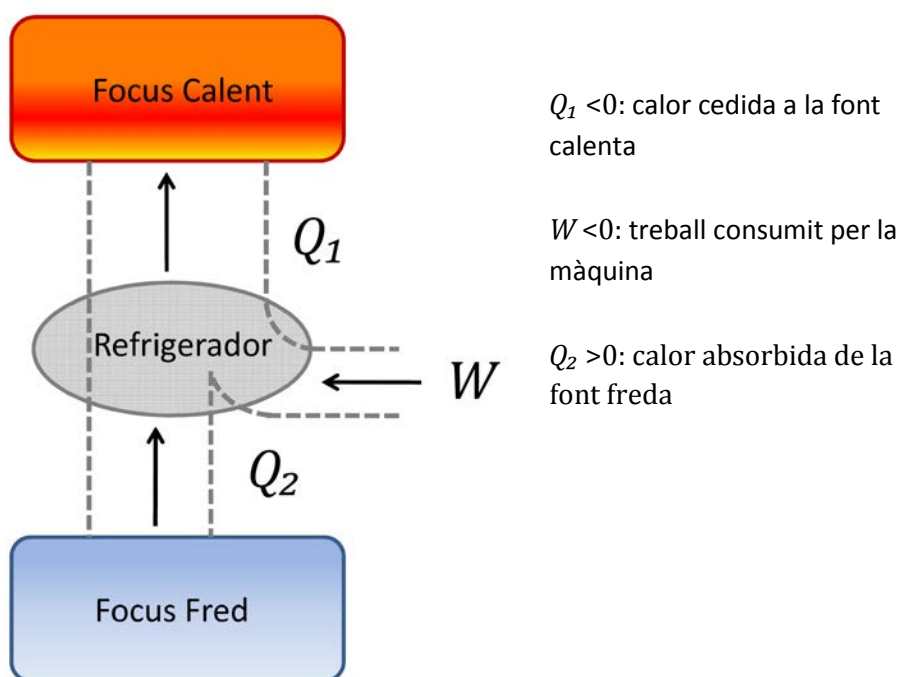


Figura 2.2 Representació dels intercanvis de calor i treball entre el refrigerador i els focus de l'entorn.

En l'esquema es veu que s'absorbeix una calor Q_2 d'un focus fred que es troba a una temperatura T_2 , que es consumeix un treball W i que se cedeix una calor Q_1 a un focus calent a T_1 .

Com passa amb les màquines tèrmiques, també treballen en cicle i el Primer Principi un altre cop es pot simplificar com:

$$Q = \Delta U + W \rightarrow Q_1 + Q_2 = W \quad (\text{equació 2.10})$$

$$|W| + |Q_2| = |Q_1| \quad (\text{equació 2.11})$$

D'altra banda l'eficiència d'una màquina frigorífica es calcula com: $\eta = \frac{Q_2}{|W|}$ (equació 2.12)

ja que l'objectiu de la màquina és reduir el consum de treball per la mateixa calor extreta Q_2 .

Per l'enunciat de Clausius també sabem que: $W \neq 0 \rightarrow \eta < \infty$

2.1.3.3 Entropia

Cal una bona definició d'entropia, ja que a partir del càlcul d'aquesta avaluarem la magnitud de l'efecte calòric aconseguit en l'experimentació. Tals càlculs i resultats es veuran en apartats posteriors.

En termodinàmica, l'entropia, S , és una magnitud física que permet determinar l'energia que no pot utilitzar-se per produir treball. La paraula 'entropia' prové del grec (ἐντροπία) i significa canvi, gir o transformació. És una funció d'estat extensiva i el seu valor en un sistema aïllat va creixent en el transcurs del procés que es doni. També descriu la irreversibilitat dels sistemes termodinàmics.

Va ser Rudolf Clausius qui li va donar nom i la va desenvolupar durant la dècada de 1850 i posteriorment al 1877 Ludwig Boltzmann va trobar la manera d'expressar matemàticament aquest concepte des del punt de vista de la probabilitat en física estadística [8,9].

S'ha explicat abans amb més detall el funcionament de les màquines tèrmiques i refrigeradors perquè per treure l'entropia i Teorema de Clausius partim del rendiment d'una màquina de Carnot que es tracta d'una màquina reversible entre dos focus, un de temperatura calenta i un altre més freda que té rendiment màxim seguint el cicle de Carnot.

El rendiment d'una màquina tèrmica qualsevol ja hem vist que s'expressa com:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (\text{equació 2.13})$$

El de la màquina de Carnot, simplificant queda:

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{equació 2.14})$$

Com sabem que el rendiment de Carnot és màxim, queda la següent expressió:

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{equació 2.15})$$

Operant l'equació 2.15 s'arriba a:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{equació 2.16})$$

Prenent com la igualtat estricta quan es tracta d'un procés reversible i la desigualtat quan és irreversible.

A partir d'aquesta expressió s'arriba al Teorema de Clausius quan la calor s'intercanvia reversiblement:

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0, \text{ on } \frac{dQ_R}{T} = dS \quad (\text{equació 2.17})$$

Com quan s'intercanvia irreversiblement s'ha d'utilitzar el signe menor, al final queda que la forma integral del circuit tancat és :

$$\oint \frac{dQ_R}{T} \leq 0 \quad (\text{equació 2.18})$$

Per últim l'expressió per treure la diferència d'entropia (de manera reversible) entre dos estats seria:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} \quad (\text{equació 2.19})$$

Pel que fa als estudis de l'entropia de Boltzmann, aquest va establir la següent relació entre l'entropia i la probabilitat termodinàmica (nombre de diferents microestats):

$$S = K \cdot \ln \Omega \quad (\text{equació 2.20})$$

On S és l'entropia, K la constant de Boltzmann [10] ($1.38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K) i Ω el nombre de microestats possibles del sistema. L'equació també assumeix que tots els microestats tenen la mateixa probabilitat. Per tant, l'equació indica que la quantitat d'entropia d'un sistema és proporcional al logaritme neperià del nombre de microestats possibles.

2.2 Efectes calòrics

En l'actualitat se'ns fa difícil concebre una societat falta de sistemes eficaços de refrigeració. La vida quotidiana depèn en gran mesura de la possibilitat d'aconseguir temperatures que estiguin per sota de les ambientals. No obstant això, processos que avui ens semblen naturals, com la conservació d'aliments en frigorífics, resultaven impensables no fa tant temps, ja que fins a principis del segle XX no es van desenvolupar els primers frigorífics domèstics.

El funcionament de la majoria dels refrigeradors es basa en processos cíclics de compressió i expansió d'un fluid que comporten un intercanvi de calor. Mitjançant un dispositiu de bescanviadors tèrmics, la calor s'absorbeix del frigorífic (amb el consegüent descens de la temperatura) i se cedeix després a l'atmosfera. El Segon principi de la termodinàmica, explicat en el subapartat 2.1.3, dicta que aquesta transferència de calor no pot realitzar-se a cost zero, sinó que precisa el consum de certa quantitat de treball.

Durant molts anys, els fluids refrigerants utilitzats van ser clorofluorocarbonis (CFC). No obstant això, es va descobrir que, malgrat ser químicament inerts i no tòxics, una vegada en l'estratosfera, resultaven nocius per a la capa d'ozó. Arran del protocol de Mont-real [11,12] es va restringir el seu ús.

És per aquest motiu que els materials sòlids que presenten respostes tèrmiques davant l'aplicació d'un camp magnètic (efectes magnetocalòrics) o d'una pressió (efectes barocalòrics), així com també els que presenten efectes elastocalòrics i electrcalòrics, estan adquirint interès d'estudi. Obren noves vies per al desenvolupament de refrigerants «verds».

Com a substitutius dels CFC es van començar a emprar hidrofluorocarbonis (HFC). Aquests, si bé no afecten la capa d'ozó, en presentar una gran capacitat d'absorció de radiació de llarga longitud d'ona, contribueixen de forma notable a aquest efecte hivernacle. A pesar que

els HFC representen un petit percentatge dels gasos emesos d'efecte hivernacle, la seva acumulació pot ser important per al canvi climàtic, ja que el seu impacte és molt major que el del diòxid de carboni. El protocol de Kyoto [13,14] ha incentivat el desenvolupament dels sistemes de refrigeració que puguin substituir als actuals, basats en fluids no respectuosos amb el medi.

Quan es parla dels efectes calòrics que pateix un material es fa referència als canvis d'entropia isotèrmics o als canvis de temperatura adiabàtics quan se sotmet a l'acció d'un determinat camp extern. Per calcular aquests canvis i poder quantificar la magnitud de l'efecte calòric trobem l'entropia. L'entropia d'un sistema com es veu a la següent *equació 2.21* es pot expressar com a diferencial exacte de la temperatura (T), de diferents camps externs (x_i):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_{i,\dots,n}} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial x_{i,\dots,n}}\right)_{T, x_{j \neq i}} dx_i \quad (\text{equació 2.21})$$

Si tenim un sistema tancat que experimenta un procés reversible, pel Segon Principi de la termodinàmica tenim:

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (\text{equació 2.22})$$

on dQ_R es refereix a l'intercanvi de calor que experimenta el sistema.

Sabent que la capacitat calorífica en processos reversibles i amb camps constants és:

$$C = \frac{dQ_R}{dT} \quad (\text{equació 2.23})$$

En relació amb l'*equació 2.23* la capacitat calorífica a camps constants també es pot expressar com:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{x_{i,\dots,n}} \quad (\text{equació 2.24})$$

Per les lleis generalitzades de Maxwell s'estableix connexió entre les derivades d'entropia respecte del camp i les derivades de temperatura respecte de les variables conjugades (X_i):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i}\right)_{T, x_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{x_{j=1,\dots,n}} \quad (\text{equació 2.25})$$

Quan els processos són isotèrmics o amb condicions adiabàtiques, el canvi o increment d'entropia $\Delta S_{isoterm}$ i l'increment de temperatura $\Delta T_{adiabàtic}$ s'expressen respectivament:

$$\Delta S_{isoterm} = \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{x_{j=1,\dots,n}} dx_i \quad (\text{equació 2.26})$$

$$\Delta T_{adiabàtic} = - \int_{x_0}^x \frac{T}{C} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i \quad (\text{equació 2.27})$$

En la *Figura 2.3* s'observa els increments de temperatura en un procés adiabàtic i el canvi d'entropia en un procés isotèrmic que ens són útils per donar magnitud a l'efecte calòric.

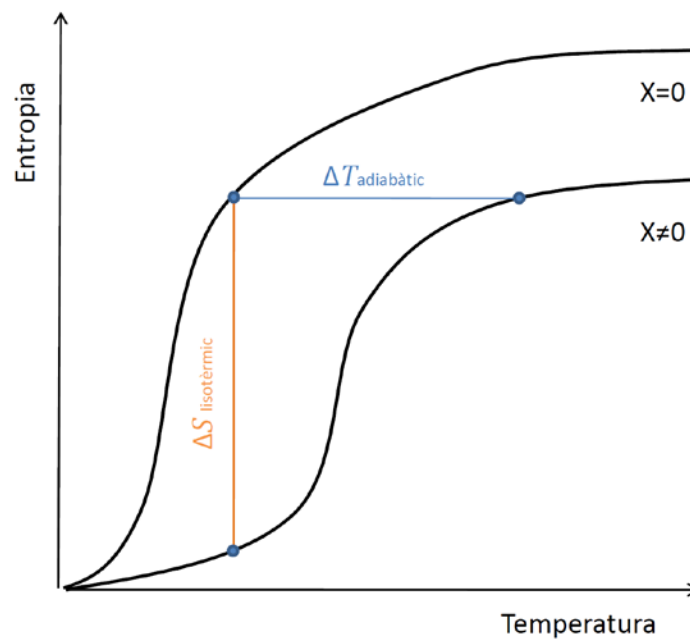


Figura 2.3 Evolució de l'entropia en funció de la temperatura sota l'acció de diferents camps, X. Representació de processos adiabàtic i isotèrmic.

Com ja s'ha dit, per poder quantificar d'alguna manera l'efecte calòric s'han de mesurar els canvis d'entropia isotèrmics o l'increment de temperatura adiabàtic.

Hi ha diferents formes de realitzar aquestes mesures: de forma directa, quasi-directa i indirecta [1,15].

Passem a descriure breument cadascun d'aquests procediments:

Mètodes directes: Aquest mètode permet mesurar experimentalment $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$ i $\Delta T_{\text{adiabàtic}}$ directament.

El càlcul del $\Delta T_{\text{adiabàtic}}$ implica la mesura de la temperatura de la mostra abans i després de la modificació del camp extern. Aquestes mesures són les més rellevants per a la caracterització de l'efecte calòric, ja que des del punt de vista de les aplicacions el que interessa és tenir el major canvi de temperatura possible en aplicar el camp. No obstant això, són les menys freqüents per la dificultat d'aconseguir condicions totalment adiabàtiques amb un aïllament sense cap transferència de calor.

Per trobar $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$ es necessita assolir un equilibri tèrmic i es va modificant el camp a temperatura constant. Les mesures de calorimetria permeten trobar aquest canvi d'entropia.

Mètodes quasi-directes: Amb aquesta manera de mesurar, es manté el camp constant i el que es va modificant és la temperatura. Així també s'obté la diferència d'entropia a diferents camps, ja que es pot fer la resta de l'entropia pel segon camp a una determinada temperatura, T , i l'entropia del primer camp aplicat a la mateixa T . Aquest procediment serà el que nosaltres utilitzem per als resultats mostrats a l'apartat 5.

Mètodes indirectes: En aquest cas per trobar tant $\Delta T_{\text{adiabàtic}}$ com $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$ es necessiten uns càlculs previs.

El primer pas seria buscar la capacitat calorífica en funció de la temperatura i sota l'aplicació del camp (magnètic, pressió hidrostàtica...) constant. Posteriorment s'hauria de disposar de les corbes de la variable conjugada (volum en cas d'efecte barocalòric i magnetització, M , en cas del magnetocalòric) [16] en funció de la temperatura. Així es podria trobar $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$ amb l'equació 2.26. Si a més ja tenim la capacitat calorífica, doncs podem trobar també $\Delta T_{\text{adiabàtic}}$ amb equació 2.27.

Abans s'ha dit que l'efecte calòric tenia lloc perquè se li aplicava un camp extern al material. La tipologia d'aquest camp fa que hi hagi diferents efectes calòrics. Els més coneguts o de major interès d'estudi avui dia són l'efecte magnetocalòric (en anglès MCE de Magnetocaloric Effect), l'efecte barocalòric (en anglès BCE de Barocaloric Effect) i l'electrocalòric, on els camps són un camp magnètic, pressió hidrostàtica i camp elèctric respectivament.

2.2.1 Efecte magnetocalòric

L'efecte magnetocalòric va ser descobert per E. Warburg en 1881. És una propietat interessant de materials magnètics. Aquest efecte com s'ha comentat anteriorment s'observa en processos

adiabàtics i isoterms que en aplicar un camp (magnètic en aquest cas) els primers experimenten un canvi de temperatura i els segons un intercanvi de calor.

L'MCE, com en qualsevol efecte calòric, es mesura amb el canvi d'entropia en un procés isoterm i amb l'increment de temperatures quan es tracta de condicions adiabàtiques (veure *Figura 2.3*).

Quan s'aplica un camp magnètic extern a un material ferromagnètic i aquest es troba en una temperatura propera a la temperatura de Curie l'entropia del material disminueix. Això es deu al fet que el material està proper al canvi de fase paramagnètica hi ha una alineació paral·lela de moments magnètics amb el camp aplicat, com es representa a la *Figura 2.4* i *Figura 2.5*.

En canvi, quan es retira la presència del camp aquests moments magnètics tenen lliure orientació i fa augmentar l'entropia. És a dir, com més ordre de les molècules hi ha menys canvi d'entropia i al revés.

En un material magnètic es considera que l'entropia total prové de diferents fonts: de l'entropia magnètica, S_m , pròpia de la magnetització del material, de l'entropia deguda a vibracions de la xarxa, S_r , i de l'entropia electrònica dels electrons lliures del material, S_e .

Mentre que les dues últimes depenen de la temperatura, l'entropia magnètica també dependrà del camp magnètic que se li apliqui.

L'evolució de cadascuna d'aquestes entropies és diferent segons si el procés es dona sota condicions isotèrmiques o adiabàtiques.

En condicions adiabàtiques ($Q=0$ i per tant també nul l'increment d'entropia, suposant condicions reversibles) quan l'entropia magnètica disminueix amb l'aplicació del camp (com ja hem dit abans que passaria) l'entropia deguda a les vibracions de la xarxa i l'entropia electrònica han d'augmentar. Per tant, es tracta de compensar la pèrdua o guany de la magnètica amb les altres, ja que la total, per la condició de procés adiabàtic, s'ha de mantenir constant. Com la magnètica disminueix, i aquestes últimes han d'augmentar, i ja hem dit que depenen de la temperatura, es dona un $\Delta T_{adiabàtic}$ que serà el paràmetre per mesurar l'efecte magnetocalòric en aquests processos.

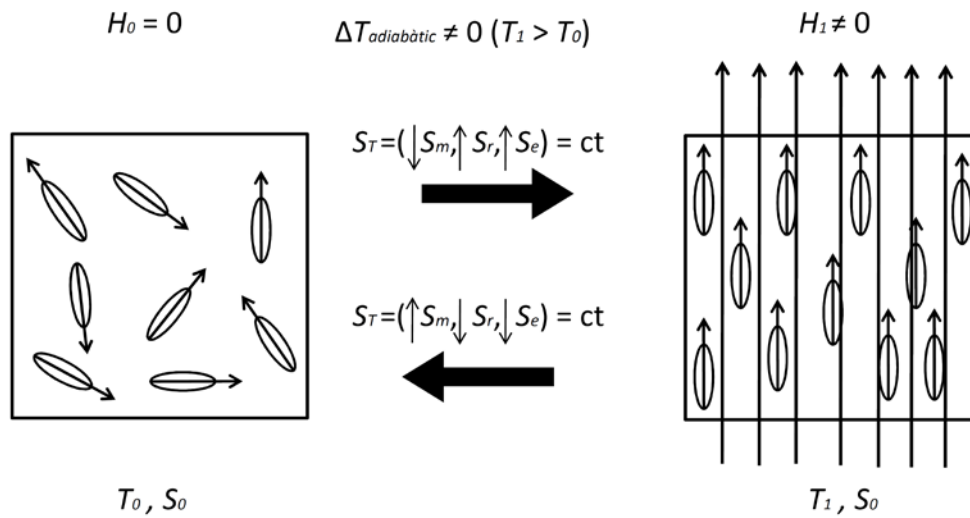


Figura 2.4 Comportament de materials magnètics sense i amb camp magnètic aplicat, en un procés isentròpic.

Si pel contrari es dóna el procés isotèrmic, l'entropia electrònica i la deguda a les vibracions de la xarxa es mantindran constants perquè depenen de la temperatura. D'aquesta manera la magnètica en aplicar el camp disminuirà, fent que la total al seu torn també decreixi, segons el balanç. Consegüentment, per mesurar l'efecte calòric en aquests processos serà l'increment d'entropia, $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$, la que ens permeti quantificar i donar una idea de la magnitud de l'efecte.

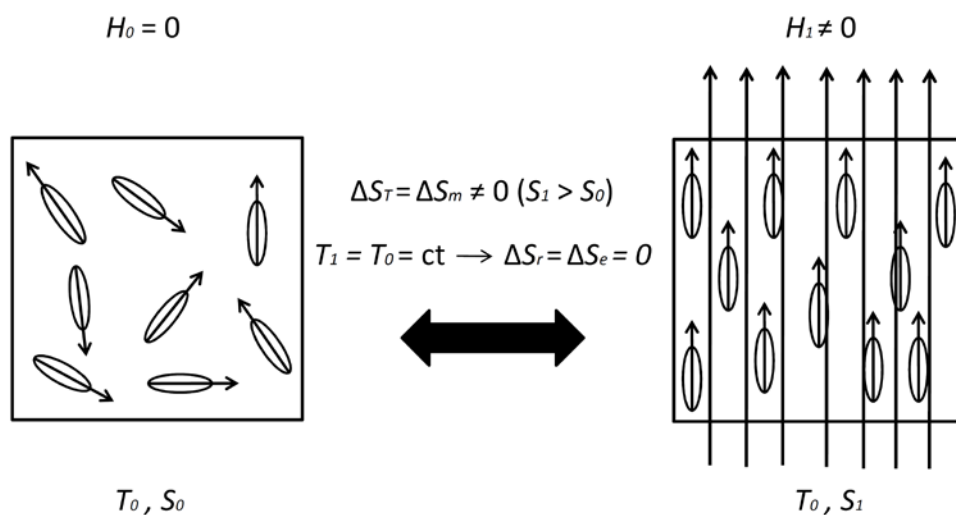


Figura 2.5 Comportament de materials magnètics sense i amb camp magnètic aplicat, en un procés isotèrmic.

En el començament de l'apartat quan es parlava dels efectes calòrics en general ja es parlava d'aquests dos processos diferenciats i s'han expressat les equacions que ens permetrien trobar $\Delta S_{\text{isotèrmic}}$ i $\Delta T_{\text{adiabàtic}}$ (equació 2.26 i equació 2.27), segons mètodes indirectes.

L'únic canvi que es produeix en aquest cas específic d'efecte magnetocalòric és que la variable anomenada x ara farà referència a la intensitat del camp magnètic, H , i X seria la magnetització, M .

Per últim, cal explicar breument els conceptes d'efectes magnetocalòrics inversos [17], convencionals i gegants, que es poden donar en els dos casos anteriors [18].

Quan es parla d'efecte magnetocalòric convencional (el comportament més usual) es té que quan s'aplica el camp magnètic, la mostra s'escalfa (o l'entropia disminueix en condicions isotèrmiques).

En canvi, en l'efecte invers tenim que els canvis anteriors es produeixen en treure el camp magnètic perquè quan aquest s'aplica, la mostra reacciona refredant-se o augmentant la seva entropia (segons si el procés és adiabàtic o isoterm respectivament).

L'Efecte magnetocalòric gegant consisteix a buscar materials que tinguin una transició brusca a l'estat ferromagnètic de primer ordre amb una calor latent associada. D'aquesta manera la calor total serà la suma de la calor produïda per l'alineació dels moments magnètics (fenomen explicat línies més amunt) i la calor latent pròpia d'una transició amb canvi de volum. Per tant, el gran efecte, el gran canvi d'entropia, s'aconsegueix per la transició de fase que implica un canvi d'ordre magnètic i d'estructura cristal·lina. Ja s'han trobat diferents substàncies que presenten aquest efecte [19]. Més endavant s'explicaran aquestes transicions anomenades transicions de primer ordre.

Va ser a finals dels anys noranta quan el grup de Vitalij K. Pecharsky i Karl A. Gschneidner, del Laboratori Estimis (Iowa) [20] van descobrir un material que presenta un efecte magnetocalòric gegant al voltant de la temperatura ambient i es va contemplar la possibilitat d'utilitzar-lo per a la refrigeració.

2.2.2 Efecte barocalòric

A més de l'efecte magnetocalòric característic dels sòlids magnètics, els materials sòlids poden presentar efectes calòrics associats a altres propietats, és a dir, canvis d'entropia o de temperatura resultants de l'aplicació de pressió, camps elèctrics, etcètera.

La majoria dels cossos a l'estat sòlid s'escalfen en comprimir-los i es refreden quan es descomprimeixen.

Aquests efectes han estat tradicionalment poc estudiats, ja que s'espera que siguin de petita magnitud. No obstant això, tal com ocorre en el cas magnètic, és possible que el fenomen es vegi ampliat en les rodalies d'una transició de fase que involucri un canvi rellevant de la propietat física termodinàmicament conjugada del camp aplicat.

D'altra banda, en un treball recent fruit de la col·laboració entre la Universitat de Barcelona, la Universitat Politècnica de Catalunya i la Universitat de Duisburg-Essen a Alemanya, publicat al maig de 2010 en *Nature Materials* [2] s'ha demostrat que un aliatge de Ni-Mn-In presenta, a més d'efecte magnetocalòric, un efecte barocalòric d'igual magnitud per a pressions hidrostàtiques moderades. L'origen d'aquest efecte barocalòric no és un altre que una transició de fase entre estructures cristal·lines que, a més d'un canvi d'imantació, comporta un canvi de volum. De fet, s'espera que molts dels materials amb efecte magnetocalòric gegant presentin també un efecte barocalòric notable [21], ja que sovint els canvis magnètics en aquests materials vénen acompanyats de canvis de volum importants.

En un efecte barocalòric les equacions del començament de l'apartat serien exactament les mateixes, però com s'ha vist en l'efecte magnetocalòric s'ha de substituir per les variables adequades, de manera que x , serà $-p'$ (pressió) i la variable associada X fa referència al volum, V .

$$\Delta S_{isotèrmic} = - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dp \quad (\text{equació 2.30})$$

$$\Delta T_{adiabàtic} = \int_{p_0}^p \frac{T}{C} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dp \quad (\text{equació 2.31})$$

D'altra banda abans en l'efecte magnetocalòric ja es va parlar de l'efecte convencional i invers.

Ara també passarà el mateix però en comptes d'aplicar un camp magnètic, serà una pressió la que provoqui l'efecte. La majoria dels materials tenen un comportament convencional de manera que augmenten de temperatura adiabàticament quan són comprimits i es refreden quan s'allibera la pressió. No obstant això, hi ha materials que tenen el comportament invers i quan se'ls aplica una pressió es refreden (o augmenten entropia isotèrmicament) i quan se'ls retira s'escalfen (o disminueixen l'entropia). En el nostre sistema que considerem les variables p , V , T :

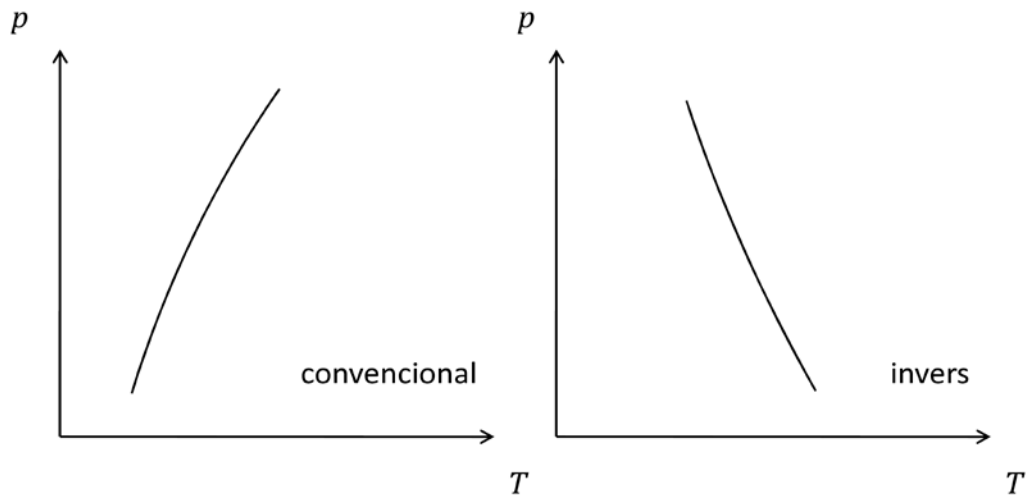


Figura 2.6 Comportament convencional i invers de la pressió respecte la temperatura.

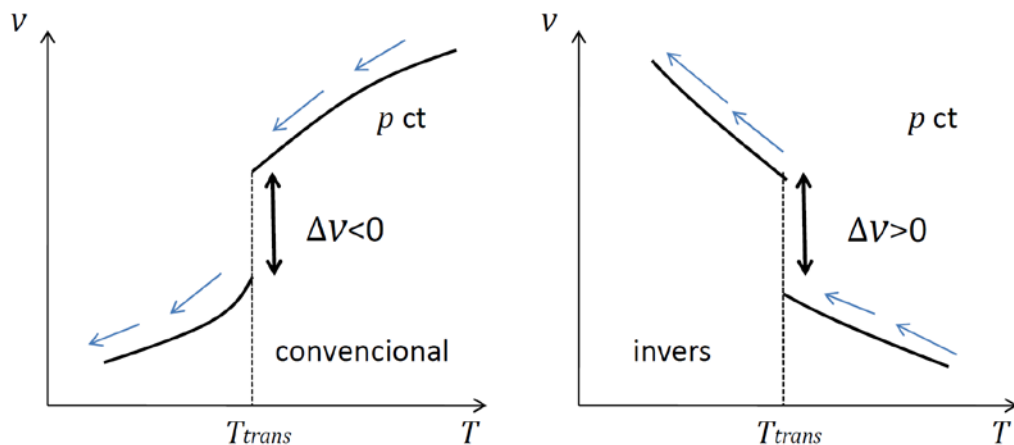


Figura 2.7 Comportament convencional i invers del volum respecte de la temperatura.

Una aplicació dels efectes calòrics són noves tecnologies de sistemes de refrigeració. La tecnologia més utilitzada fins ara és la compressió de gasos. Aquesta tecnologia necessita elements com intercanviadors (evaporadors i condensadors), vàlvules i compressors però consisteix en el mateix que el mètode dels efectes calòrics en l'estat sòlid, i en aquest cas barocalòric: aprofitar les calors latents aconseguides a les transicions de fase de primer ordre. A continuació, a la Figura 2.8 es mostra un esquema on queda representat el procediment de sistema de refrigeració barocalòric en l'estat sòlid d'un material amb comportament convencional que és el més usual, tot i ser possible amb invers també.

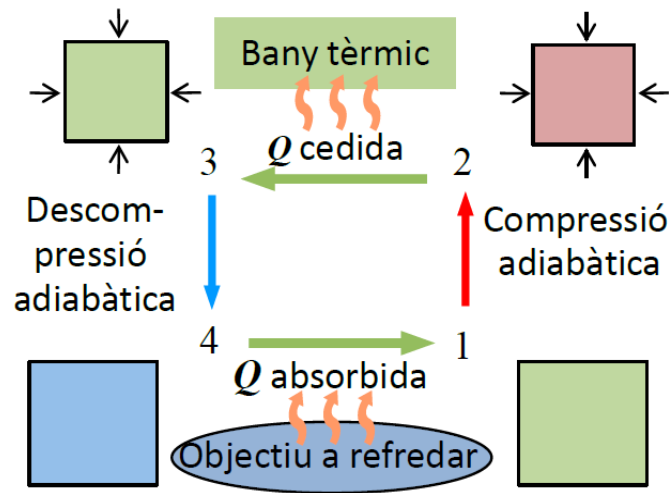


Figura 2.8 Representació del procés de refrigeració a partir de l'efecte barocalòric convencional en l'estat sòlid.

El cicle comença a l'estat 1 en aplicar pressió hidrostàtica provocant un augment de la temperatura i la transició de fase de primer ordre. Aquest procés es duu a terme adiabàticament, sense cap transferència de calor. A continuació, de 2 a 3, se cedeix la calor latent que ha guanyat durant la transició a un bany tèrmic. De 3 a 4 descomprimim adiabàticament deixant d'aplicar el camp hidrostàtic de manera que s'aconsegueix una disminució de la temperatura. Finalment, per aconseguir l'objectiu del cicle, aquesta nova calor latent torna a ser intercanviada amb el material que es vol refredar. Després de l'absorció de calor el sòlid torna a estar en les circumstàncies que estava a l'estat 1 i pot tornar a començar el cicle novament.

2.3 Transicions de primer ordre, punt clau dels efectes calòrics

2.3.1 Fases, Transicions de primer ordre

En termodinàmica una transició de fase és la transformació d'un sistema termodinàmic d'una fase a una altra. S'entén com a fase a cadascun dels diferents estats en què es pot presentar un material qualsevol.

Com es veurà més endavant les transicions es classifiquen segons la continuïtat de les derivades del potencial de Gibbs.

Perquè s'entengui millor el canvi o transició de fase, podem agafar un exemple específic en el qual tenim aigua líquida a temperatura ambient i pressió atmosfèrica. Si refredem l'aigua fins als 273.15 K, mantenint la pressió i temperatura constant, i un cop a zero graus seguim extraient calor, l'aigua solidificarà en gel. Si pel contrari s'escalfa fins als 373.15 K i seguim aportant calor, es transformarà en vapor. En cadascuna d'aquestes temperatures el material pateix un canvi abrupte en les seves propietats termodinàmiques. Aquest fet els ocorre a la majoria de tots els materials en condicions i circumstàncies diferents i és el canvi de fase que s'explicava abans. En aquest cas concret, en el primer canvi, l'aigua i gel serien les fases termodinàmiques i en la segona transició el líquid o aigua i el vapor.

Altres transicions de fases es donen en l'estat sòlid per un canvi en l'estructura cristal·lina, és el cas per exemple del gel que en el seu estat sòlid presenta diferents estructures cristal·lines, les quals es poden assolir a baixes temperatures i/o a altes pressions.

Quan s'està produint el canvi de fase es pot donar una coexistència de fases en equilibri. Si proporcionem calor a un líquid, aquest s'escalfarà fins que arribi a la temperatura de transició. Si li seguim proporcionant calor, la temperatura del líquid no augmentarà sinó que la calor s'invertirà en el canvi de fase. La calor invertida s'anomena calor latent de la transició. Quan hi ha coexistència entre fases, aquestes tenen els mateixos valors de temperatura i pressió. No obstant això, entre una fase i l'altra hi ha diferents valors d'alguns paràmetres durant la coexistència, com poden ser el del volum específic o l'entropia. El volum específic del líquid, com és sabut, és inferior al del gas i el fet que existeixi la calor latent també provoca un canvi finit en l'entropia, ja que la temperatura es manté constant. Es té que:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{vapor}} - \Delta S_{\text{líquid}} = \frac{Q_{\text{latent de vaporització}}}{T_{\text{transició}}} \quad (\text{equació 2.32})$$

Aquesta expressió com es veu està d'acord amb el Segon Principi on s'explica que l'entropia havia de ser una funció monòtona creixent. La calor latent serà positiva perquè per passar de líquid a gas es necessita aportació de calor. D'aquí es veu que l'entropia del vapor serà major que la de l'estat inicial, l'aigua.

Com es veu en la *Figura 2.9*, les dues propietats, tant volum com entropia, pateixen un canvi sobtat, o sigui amb discontinuïtat en la transició. Aquestes dues propietats són proporcionals a

derivades primeres del potencial de Gibbs respecte de la temperatura i pressió. Es defineix com a transició de fase de primer ordre com aquella en la qual una o més derivades d'un potencial termodinàmic són discontinues. Per tant, aquesta transició seria de primer ordre.

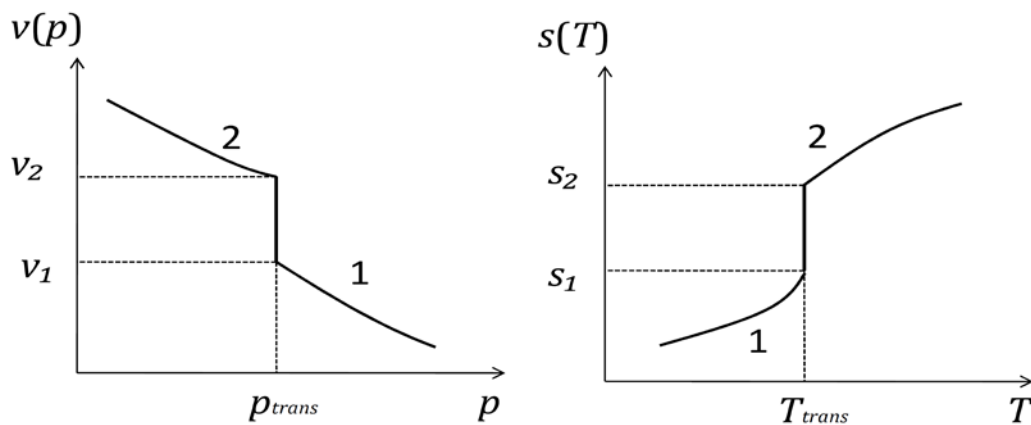


Figura 2.9 Representació dels canvis de volum i entropia en la coexistència de dues fases en una transició de primer ordre convencional.

Com es veu en la Figura 2.9, les dues propietats, tant volum com entropia, pateixen un canvi sobtat, o sigui amb discontinuïtat en la transició. Aquestes dues propietats són proporcionals a derivades primeres del potencial de Gibbs respecte de la temperatura i pressió. Es defineix com a transició de fase de primer ordre com aquella en la qual una o més derivades d'un potencial termodinàmic són discontinues. Per tant, aquesta transició seria de primer ordre.

Aquesta classificació de les transicions és deguda a Ehrenfest [22]. Aquest creia que tota transició de fases havia d'estar associada a discontinuïtat d'algun ordre. Actualment no es considera del tot encertada aquesta classificació perquè encara que existeixin transicions d'ordre superior amb discontinuïtat no és cert que passi sempre i això no descriu completament el fenomen.

2.3.2 Transicions de fase en sistemes simples

Feta aquesta introducció sobre les fases, en el cas d'aquest projecte interessa analitzar les característiques generals d'una transició de primer ordre en un sistema simple monocomponent entre dues fases.

En una transició de primer ordre les dues fases coexisteixen i cada fase actua com un subsistema en equilibri. Entre ells pot haver-hi intercanvis d'energia i matèria i els paràmetres intensius de les

dues fases han de tenir el mateix valor (a més de la mateixa pressió i temperatura també el potencial químic ha de ser igual en ambdues fases). En aquests sistemes aquest potencial químic és el potencial de Gibbs molar i serà continu en el punt de transició (en les transicions de primer ordre ja s'ha vist que hi ha continuïtat). El Potencial de Gibbs total es pot escriure com a:

$$G(T, P, N) = N \cdot g(T, P) = N_1 \cdot g(T, P) + N_2 \cdot g(T, P) = G_1(T, P, N_1) + G_2(T, P, N_2) \quad (\text{equació 2.34})$$

On N_1 i N_2 són els mols que hi ha a cada fase.

Quan té lloc la transició el potencial de Gibbs es troba en un mínim, ja que $dG=0$. Això implica un procés reversible a temperatura i pressió constants.

Com ja hem dit abans el potencial de Gibbs és igual en les dues fases durant la transició, de manera que:

$$g_1 = g_2 \quad (\text{equació 2.35})$$

I aplicant diferencials tenim una segona expressió:

$$dg_1 = dg_2 \quad (\text{equació 2.36})$$

Si posteriorment substituïm el terme de Gibbs en funció de la temperatura i pressió:

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP \quad (\text{equació 2.37})$$

Per tant, arribem a aquestes últimes dues expressions amb les derivades parcials:

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T > 0 \quad (\text{equació 2.38})$$

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (\text{equació 2.39})$$

En les següents gràfiques es veu com influeix la pressió i la temperatura sobre g :

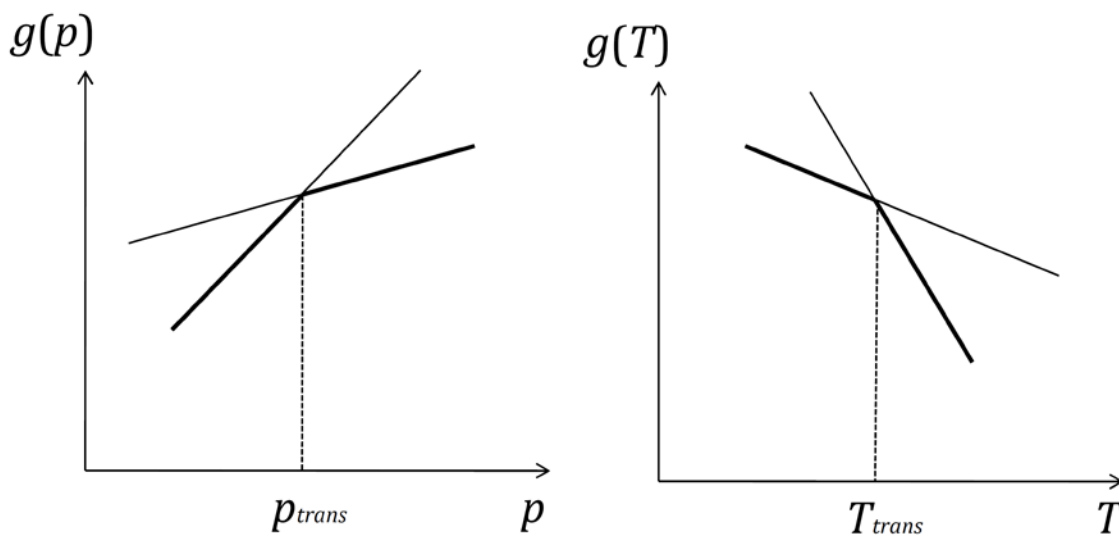


Figura 2.10 Comportament del potencial de gibbs molar en una transició de primer ordre. Representació de g respecte de p a temperatura constant i respecte de la temperatura a pressió constant. La Figura 2.9 s'obté de derivar aquests potencials.

En la gràfica de la Figura 2.10, a l'esquerra, es veu g en funció de la pressió quan la temperatura és constant, és a dir sobre una isoterma. Sabent la relació de l'equació 2.31 i que g és una funció convexa de p es pot veure que g tindrà pendent positiva en tot el rang de pressions. No obstant això, s'observa un canvi de pendent en la corba quan la pressió adquireix el valor de la pressió de transició, això es deu al fet que ja hem dit abans que el volum, com l'entropia, canvien discontinuament. Tenint en compte la relació, si el volum canvia, el parèntesi de la relació, que equival al pendent, ha de canviar també.

En canvi, en el segon gràfic de la Figura 2.9, p és la variable que es manté constant i es va canviant la temperatura. S'observa que en aquest també hi ha un canvi de pendent, però aquest és sempre negatiu (equació 2.39).

Com ja passava en el primer cas, en aquest gràfic també s'aprecia un canvi de pendent en la temperatura de transició a causa de la calor latent on la fase d'alta temperatura té major entropia que la de baixa temperatura.

Per acabar de comprendre millor la dinàmica d'una transició, la Figura 2.10 ens mostra l'energia lliure de Gibbs respecte de dues variables fixes (T i p) i un altre paràmetre que és el que causa les variacions i es troba relacionat amb la quantitat de sistema en cada fase. En la gràfica s'observa que per a una certa temperatura l'energia lliure de Gibbs presenta dos mínims, un local i l'altre

global. Per exemple, en el cas d'un fluid clàssic, mantenim T i p constants en un sistema tancat, però el volum total V del sistema pot variar, ja que la densitat de cada fase és diferent.

2.3.3 Metastabilitat i histèresi.

Per definició es diu que el sistema està en equilibri pel valor de X (qualsevol coordenada generalitzada) que correspon al mínim de G , on X és aquest paràmetre que causa la variació, com per exemple el volum, V , en el nostre sistema. En la *Figura 2.11* es mostra com varia la funció G respecte del volum per diferents temperatures. La corba verda representa la temperatura de transició. Les corbes situades per sobre d'ella se suposa que són de temperatures superiors i les situades per sota corresponen a temperatures més baixes.

A mesura que ens anem apropant a la temperatura de transició, les corbes de les diferents temperatures presenten dos mínims d'energia lliure que corresponen a cadascuna de les fases. Totes les temperatures tenen un mínim més pronunciat, fent que la funció de Gibbs sigui menor en una fase que a l'altra, a excepció de la temperatura de transició, que és el cas on ambdós mínims prenen el mateix valor.

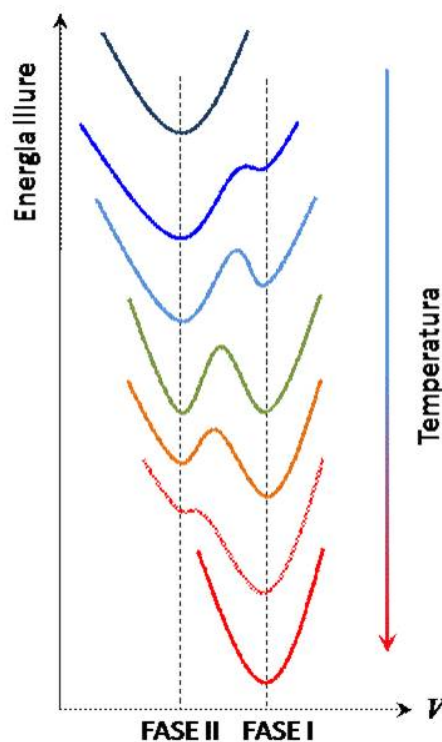


Figura 2.11 Diagrama G - V per diferents temperatures.

Si el sistema es troba en estat metastable, mínim local per cada temperatura del gràfic de la *Figura 2.11*, pot passar a l'equilibri termodinàmic en patir una gran fluctuació o pertorbació.

L'exemple típic és si ens trobem a una temperatura per sobre de la de transició i anem refredant. Inicialment, la fase I seria la fase estable. Si la pertorbació (refredament sobtat), com s'ha comentat al principi del subapartat, és molt ràpida, podria passar que per sota de la temperatura de transició encara estigués en la fase I en estat metastable. Aquest fenomen és conegut com a histèresi, és a dir, s'ha sobrefredat el material i no s'ha produït el canvi de fase esperat, sinó que aquest canvi es dona a una temperatura inferior de la teòrica de transició. A mesura que disminuïm la temperatura s'aniria reduint la barrera de potencial (primera corba de la *Figura 2.11*) i el sistema passaria a la fase II i estaria en equilibri.

Per aclarir-lo millor podem recuperar la *Figura 2.10* que mostra el canvi de fase segons els valors de g . Cadascuna de les rectes correspon a una fase i el camí marcat més fosc és en la fase en què es troba el sistema segons on és mínima g . En el cas anterior, si ens fixem en el gràfic que depèn de la temperatura veuríem que en arribar a T_{trans} , no es faria el canvi a la línia de l'altra fase sinó que seguiria per la mateixa línia de la fase I fins a una altra temperatura més baixa on sí que es produiria el canvi de fase. Més endavant, en els nostres resultats, es veurà com afecta la histèresi a la reversibilitat dels efectes calòrics. A la *Figura 2.12* es mostra aquest canvi que comentàvem respecte de la *Figura 2.10*.

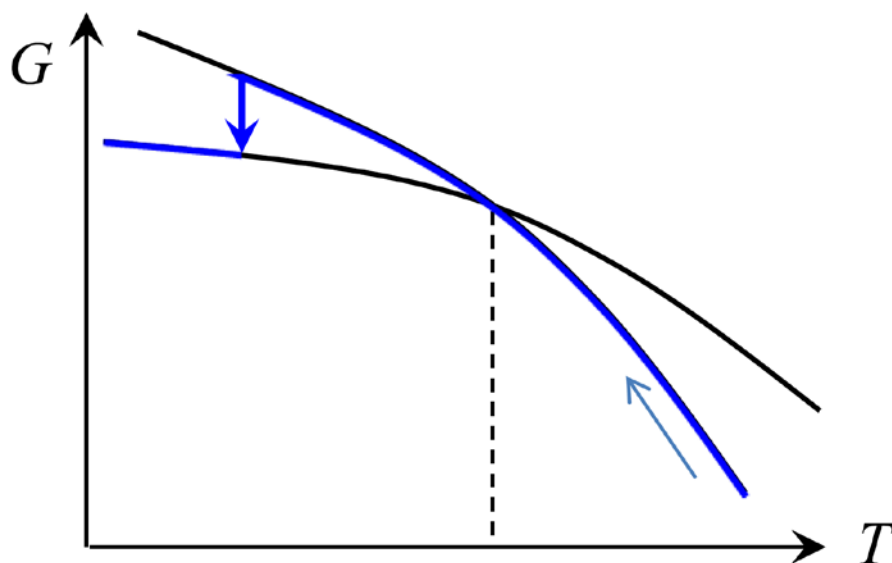


Figura 2.12 Diagrama G-T que representa la histèresi que es pot donar en un procés de refredament en una transició de primer ordre.

2.3.4 Equació de Clausius-Clapeyron

L'equació de Clausius-Clapeyron determina les corbes de coexistència entre les fases. Per tant, la forma de les corbes està determinada per les propietats termodinàmiques de les fases coexistents.

Per trobar l'equació de Clausius Clapeyron hi ha diferents opcions [23]. Si partim de l'expressió d'entropia de l'equació 2.40:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) dT \quad (\text{equació 2.40})$$

Si tenim en compte que durant la transició de fase $dT = 0$ i apliquem relació de Maxwell tenim:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad (\text{equació 2.41})$$

Modificant la posició dels termes arribem a diferents maneres en què es pot expressar l'equació de Clausius Clapeyron:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} = \frac{T\Delta V}{Q_{latent}} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (\text{equació 2.42})$$

De totes les igualtats de l'anterior equació 2.42, més endavant, utilitzarem $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$ per calcular l'increment de volum a partir de les altres dades que seran conegudes.

2.3.5 Transicions de segon ordre

Tot i que pel nostre treball i per aconseguir l'efecte calòric de gran magnitud necessitem materials que presentin una transició de primer ordre, a continuació s'exposa una explicació sobre les de segon ordre per veure més explícitament les diferències entre ambdues i remarcar perquè les de primer ordre són més òptimes pel nostre cas d'estudi i investigació.

En aquestes transicions no hi ha discontinuïtat en els valors específics del volum, entalpia i entropia. Tampoc hi ha variació en el volum, V , i a més no es presenten manifestacions energètiques (per això no hi ha canvis en l'entalpia). En canvi altres magnituds com el coeficient de dilatació, el coeficient de compressibilitat i la calor específica sí que experimenten un canvi discontinu en la transició.

Les transicions més importants d'aquests tipus són:

- Transicions ordre-desordre d'algunes al·lions [24].
- El canvi d'una substància ferromagnètica en paramagnètica a la temperatura de Curie [25].
- La transició de superconductor a conductor en absència de camp magnètic [24].

Totes aquestes són transicions de segon ordre, que precisament s'anomenen d'aquesta manera perquè tenen les derivades segones (no les de primer ordre) de la funció específica de Gibbs amb discontinuïtat a la temperatura de transició.

Comparant amb les gràfiques de primer ordre, tenim que les de segon ordre serien d'aquesta manera:

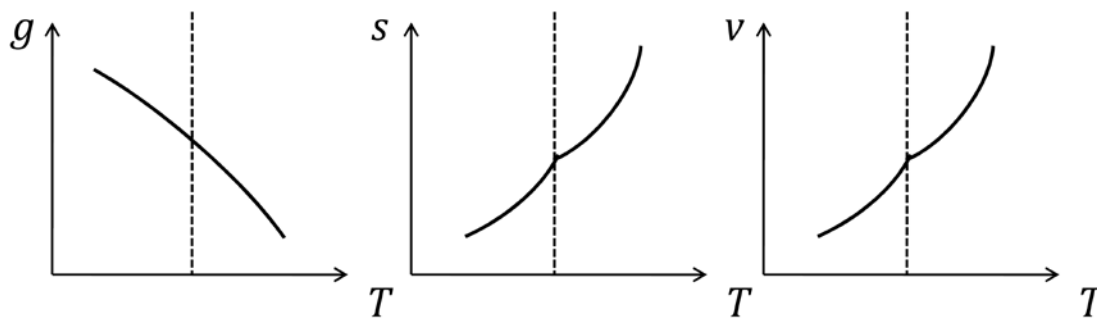


Figura 2.13 Potencial de gibbs, entropia i volum d'una transició de segon ordre en funció de la temperatura.

Amb les il·lustracions de la *Figura 2.13* es torna a demostrar i corroborar la informació que s'ha dit abans, però ara es pot observar gràficament. Es veu que a diferència de les de primer ordre on hi ha un canvi de pendent de g en la temperatura de transició i per tant discontinuïtats en el volum i l'entropia, en les de segon ordre no canvia el pendent però presenten punts singulars que provoquen canvis de pendent en les seves derivades primeres de volum i entropia. Per tant, les derivades segones presentaran una discontinuïtat com ja s'havia comentat. També canviaran les

magnituds que estiguin relacionades amb aquestes segones derivades com també ja s'havia dit (la C_p , calor específica a pressió constant; k , coeficient de compressibilitat, α , coeficient de dilatació).

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{d^2 g}{dT dP} \right) \quad (\text{equació 2.43})$$

$$k = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \quad (\text{equació 2.44})$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_P \quad (\text{equació 2.45})$$

3. Mètodes experimentals

Les tècniques d'anàlisi tèrmica permeten mesurar propietats d'una substància en funció de la temperatura. En el nostre cas escalfem i refredem les substàncies per veure els grans canvis de propietats en les transicions.

Per estudiar les transicions s'ha utilitzat la calorimetria DSC per caracteritzar les transicions de primer ordre dels materials d'estudi i posteriorment la calorimetria DTA.

A continuació s'expliquen els dos sistemes i instrumentació necessària per fer la nostra anàlisi i obtenir els resultats.

3.1 DSC: Calorimetria diferencial d'escombrat

La Calorimetria d'escombrat diferencial (en anglès Differential Scanning Calorimetry o DSC) és una tècnica experimental dinàmica en la qual es mesura la diferència de calor entre una mostra i una referència. La mostra i la referència són mantingudes aproximadament a la mateixa temperatura a través d'un experiment.

De manera que aquesta tècnica ens permet determinar la quantitat de calor que absorbeix o allibera una substància quan és mantinguda a temperatura constant, durant un temps determinat, o quan és escalfada o refredada a velocitat constant, en un determinat interval de temperatures.

La tècnica DSC es caracteritza per tenir una elevada sensibilitat i una ràpida velocitat d'anàlisi. Això probablement ha fet que s'hagi convertit en una tècnica molt destacada en el camp de la Ciència de Materials.

El sistema físic del DSC disposa de dues càpsules, una d'elles amb la mostra a analitzar i l'altra que és la referència. S'utilitzen calefactores individuals per cada càpsula i un sistema de control és el que detecta si es produeixen diferències o canvis de temperatura entre la mostra i la referència. Si es detecta cap diferència, els calefactores individuals es corregeixen de manera que la temperatura

es mantindrà igual a les dues càpsules. La referència ha de ser un material inert, és a dir que en el rang de temperatures que estiguem estudiant no presenti cap transició per no afectar a la interpretació dels resultats de la mostra estudiada.

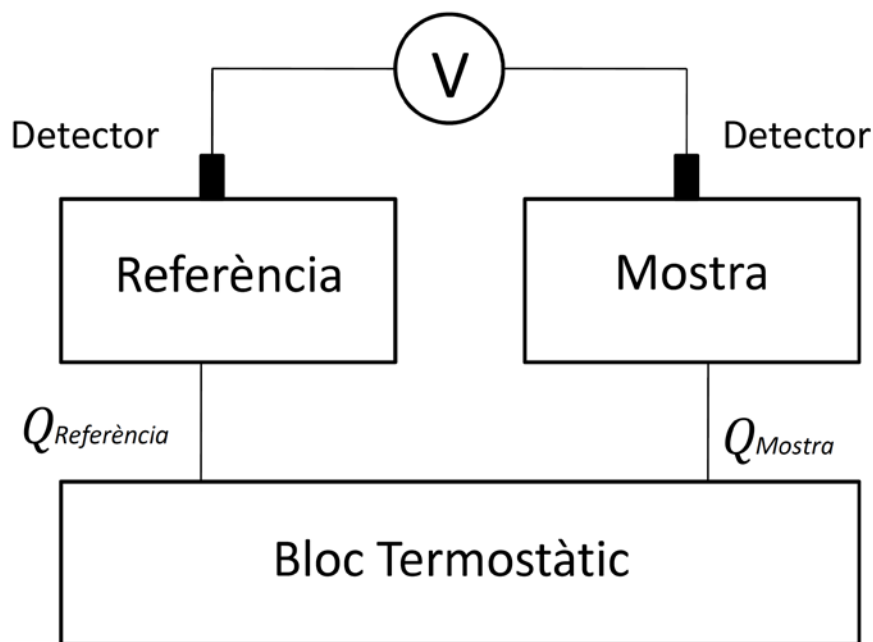


Figura 3.1 Esquema del calorímetre DSC.

Com es veu a la figura a més de les càpsules, el calorímetre consta d'un bloc termostàtic que es va escalfant i refredant de manera contínua al ritme que es desitgi. El funcionament del calorímetre es basa en la utilització dels termoparells o detectors termoelèctrics que estan formats per la unió de dos conductors amb composicions metal·lúrgiques diferents. Si s'agafen els extrems de cada conductor i se situen en contacte amb mostra i referència, es mesura la diferència de potencial entre ambdues, que és proporcional a la diferència de temperatura entre les seves cares. Si es connecten els dos detectors en oposició, el senyal de sortida que es podrà llegir en un voltímetre convencional serà:

$$Y = -K \cdot \Delta T \quad (\text{equació 3.1})$$

On K és una constant positiva que depèn de les propietats dels detectors i el signe negatiu està establert de manera que el senyal queda negatiu en cas d'un procés exotèrmic.

El principi bàsic subjacent a aquesta tècnica és que, quan la mostra experimenta una transformació física tal com una transició de fase, es necessitarà que flueixi més (o menys) calor a la mostra que a la referència per mantenir ambdues a la mateixa temperatura. El que flueixi més o menys calor a la mostra depèn de si el procés és exotèrmic o endotèrmic. Per exemple, en una mostra sòlida que fon a líquida es requerirà que flueixi més calor a la mostra per augmentar la seva temperatura a la mateixa velocitat que la de referència (això es deu a l'absorció de calor de la mostra en tant que aquesta experimenta la transició de fase endotèrmica des de sòlid a líquid). Per contra, quan la mostra experimenta processos exotèrmics (tals com una cristal·lització) la calor extreta de la mostra és més gran que la de la referència per mantenir el ritme de refredament.

És a dir, quan té lloc un procés exotèrmic o endotèrmic l'instrument compensa la calor necessària per mantenir la mateixa temperatura en ambdues càpsules.

El resultat que mostra el DSC és una corba de flux calorífic versus temperatura o versus temps. Els efectes sobre o sota una corba DSC poden ser utilitzats per calcular entalpies de transicions. Aquest càlcul es realitza integrant el pic corresponent a una transició donada. En el cas d'aquest treball s'ha utilitzat l'Origin versió 8.0 per integrar els pics.

Entre les diferents utilitats de la tècnica de DSC podem destacar les següents [26]:

- Mesures de capacitat calorífica aparent (fenòmens de relaxació estructural).
- Determinació de temperatures característiques de transformació o de transició tals com: transició vítria, transició ferro-paramagnètica, cristal·lització, transformacions polimòrfiques, fusió, ebullició, sublimació, descomposició, etc.
- Estabilitat tèrmica dels materials.

El laboratori compta amb un calorímetre DSC comercial de TA Instruments, DSC Q-100. Aquest calorímetre permet treballar en rangs de temperatura molt elevats a pressió atmosfèrica. El sistema pot treballar des dels -90 °C fins als 550 °C per l'acció combinada de l'accessori de refredament per nitrogen líquid i d'una resistència calefactora.

La *Figura 3.2* mostra els gràfics de resultats que mostra el programa. D'aquest termograma es pot extreure diferent informació. Es pot saber el nombre de transicions de fase que pateix la substància, ja que aquests corresponen als pics mostrats per les transicions de primer ordre. Com es pot veure, en el termograma d'exemple hi ha 3 transicions, on la primera es d'estat sòlid cristal·lí a sòlid plàstic, la segona es una fusió i la tercera és de líquid a plàstic.

També s'observa que les dues primeres tenen lloc en l'escalfament i el tercer pic durant el refredament.

Els dos primers pics són positius, llavors a partir d'aquí podem dir que es tracta de pics endotèrmics i el pic del refredament representa una transició exotèrmica.

D'altra banda, si ens fixem en les unitats de les ordenades del gràfic, veiem que són $[W/g]$, és a dir $[J/(s \cdot g)]$, amb la qual cosa integrant respecte del temps s'obté l'entalpia específica $[J/g]$.

El programa fa aquesta integral amb la línia de base (la línia representada de color vermell) integrant l'àrea delimitada per la línia de base i la corba. Això vol dir que hi ha relació entre la grandària de l'àrea i el valor del canvi d'entalpia. Els resultats de la integració els mostra al costat del pic i són l'entalpia i la temperatura a la qual té lloc la transició.

Aquesta temperatura és a partir de la qual comença el pic, però per determinar-la el que es fa és crear una tangent a la recta de màxim pendent de l'inici de la transformació (recta de color negre). El punt on aquesta recta talla la línia de base dóna la temperatura a la qual es considera que comença.

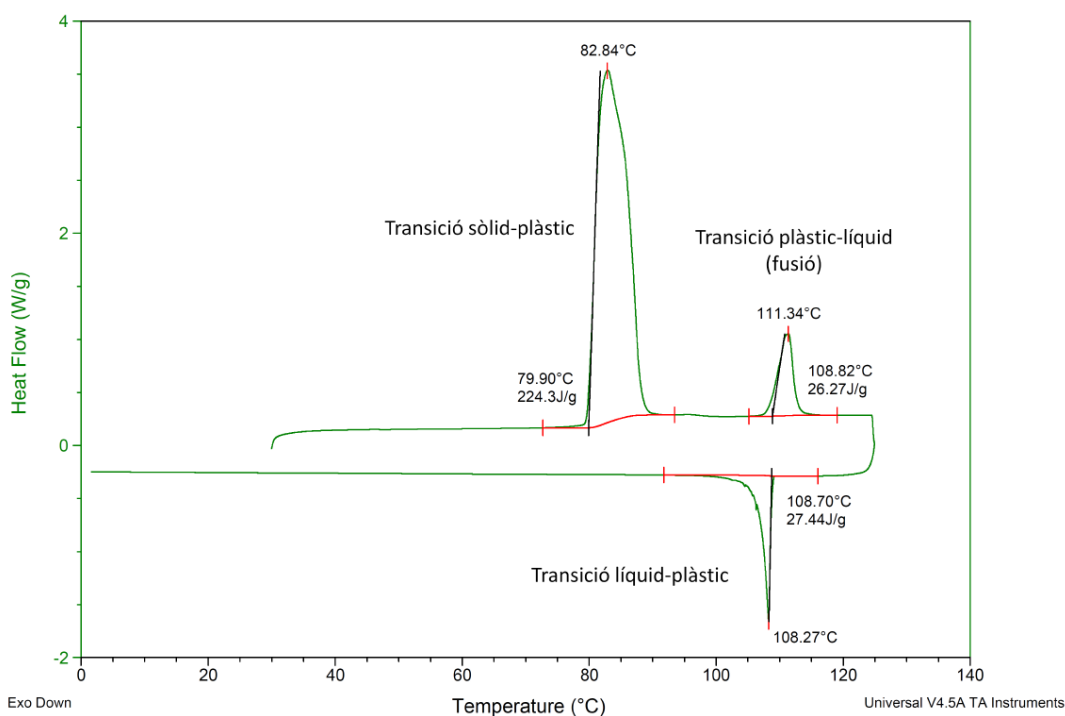


Figura 3.2 Resultats mostrats pel DSC. Termograma on s'inclouen el valor de la integració del Heat Flow respecte del temps (entalpia) i la temperatura d'inici de la transició i de pic.

3.2 DTA: Anàlisi Tèrmic Diferencial

Una tècnica alternativa a la DSC és l'anàlisi tèrmica diferencial (DTA). Ambdues, DSC i DTA, proporcionen, doncs, informació similar. No obstant això, la DSC és més utilitzada que la DTA.

Mentre que el DSC mesura fluxos de calor per tal de mantenir la mateixa temperatura a mostra i referència, el DTA mesura canvis de temperatura si es manté el mateix flux de calor per mostra i referència.

L'anàlisi tèrmic diferencial és una tècnica experimental apropiada per mesurar l'entalpia i els canvis d'entropia que es donen en la fase de transició. La DTA mesura la diferència de temperatura entre una mostra i un material de referència, tots dos sotmesos al mateix procés d'escalfament. S'utilitzarà el DTA per calcular l'efecte barocalòric (BCE) de les mostres estudiades en el treball.

El sistema físic utilitzat pertany al Departament de Física de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya.

El sistema compta amb una mostra que es col·loca en una cel·la tancada hermèticament a una determinada pressió i amb la referència que es troba en una altra cel·la. Els dos recintes estan delimitats per un bloc calorimètric.

En aquests mateixos recintes s'introdueixen termoparells per fer una lectura del senyal calorimètric. Més concretament, és recomanable fer un forat en la superfície de la mostra on es ficarà o connectarà el termoparell. D'aquesta manera, al establir-se una connexió diferencial, el valor mesurat serà més fiable.

També hi ha connexió diferencial entre el termoparell de la referència i el que està en contacte amb el gel en el punt de fusió que ens permet mesurar la temperatura en el bloc. Així es pot comparar amb un valor conegut de temperatura, 273.15 K.

Per controlar tèrmicament el sistema s'utilitza una resistència. Un altre dels elements fonamentals per fer l'anàlisi diferencial és el software de control de temperatura. Aquest permet la lectura de la temperatura del bloc amb un termòmetre i ajusta la tensió de la resistència i permet controlar la velocitat d'escalfament (en el nostre cas serà aproximadament de 2 °C/min en totes les mesures). Els refredaments es faran en contacte amb l'ambient.

El sistema també disposa d'una bomba de pressió que funciona manualment i d'un compressor que com a fluid pot utilitzar oli de silicona, entre d'altres, però ha de ser un fluid adequat que es

mantingui líquid en el rang de temperatures en què es treballarà. Amb la bomba s'aconsegueix pressionar la mostra hidrostàticament. A més, el sistema o conjunt disposa de diferents claus que permeten controlar el flux i així també la pressió exercida.

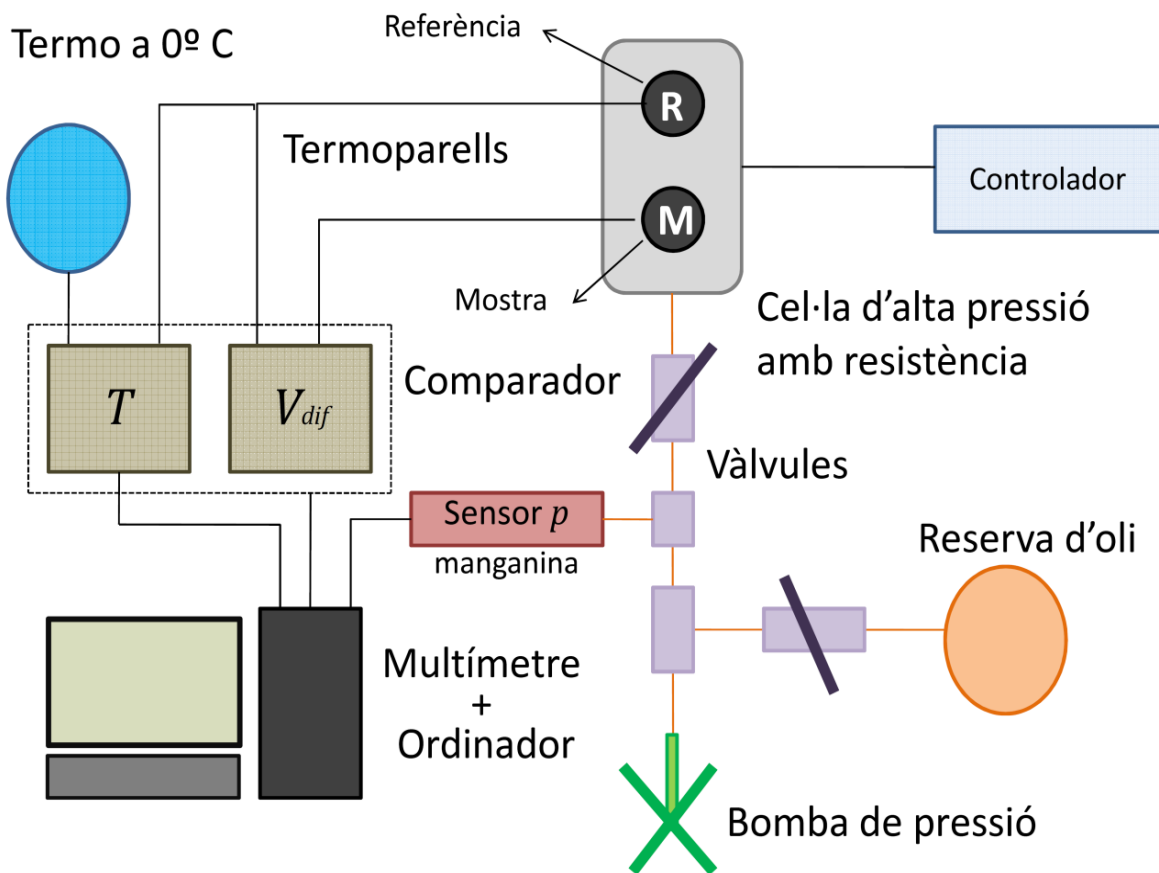


Figura 3.3 Representació esquemàtica del Calorímetre utilitzat per l'anàlisi diferencial tèrmica, DTA.

Pel que fa als resultats que mostra aquesta tècnica diferencial es té que el senyal calorimètric que dóna y està relacionat amb el flux de calor de la mostra. Els termoparells poden estar sotmesos a efectes termoelèctrics i és la sensibilitat, σ , la que relaciona aquest gradient de temperatura amb el flux de calor amb la següent expressió:

$$\dot{Q}(p, T) = \frac{y(p, T)}{\sigma(p)} \quad (\text{equació 3.2})$$

Quan la mostra està patint una transició, en el senyal calorimètric s'observa un pic. Això és degut a la calor latent que hi ha a la fase de transició.

Amb aquesta dada es pot calcular l'entalpia i l'entropia mitjançant les expressions d'integrals següents:

$$\Delta H = \int_{T_0}^T \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT \quad (\text{equació 3.3})$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT \quad (\text{equació 3.4})$$

On $\Delta H = H(T) - H(T_0)$ i $\Delta S = S(T) - S(T_0)$, agafant com referència d'entalpia $H(T_0)$ i d'entropia $S(T_0)$ que són els valors adquirits en un estat determinat.

S'integra perquè l'àrea, A , de sota la corba està directament relacionada amb el canvi d'entalpia:

$$\Delta H = A \cdot K / m, \quad (m = \text{massa de la mostra}, K = \text{factor de calibratge}).$$

En el cas que ocorri un procés endotèrmic (ΔH positiu, com pot ser la fusió d'un metall), la temperatura de la mostra sofrirà un retard respecte a la de la referència, mentre continua el programa d'escalfament. Si ocorre un procés exotèrmic en la mostra (ΔH negatiu, per exemple oxidació), la resposta serà en sentit contrari.

Les integracions es poden realitzar amb programes de càlcul, en aquest cas es va fer ús del Calato, un programa no comercial en llenguatge BASIC, que permet ajustar força bé la línia de base mitjançant una corba sigmoïdal. Així s'aconsegueix més exactitud en les contribucions de calor que han de ser considerades.

Per últim, quan s'ha finalitzat amb el mètode experimental que implica el DTA s'ha de procedir amb un següent calibratge de les dades, ja que els resultats obtinguts estan en unitats de voltatge.

A continuació es mostren unes imatges d'un software fet amb Labview per personal del departament que processa les dades obtingudes amb el DTA.

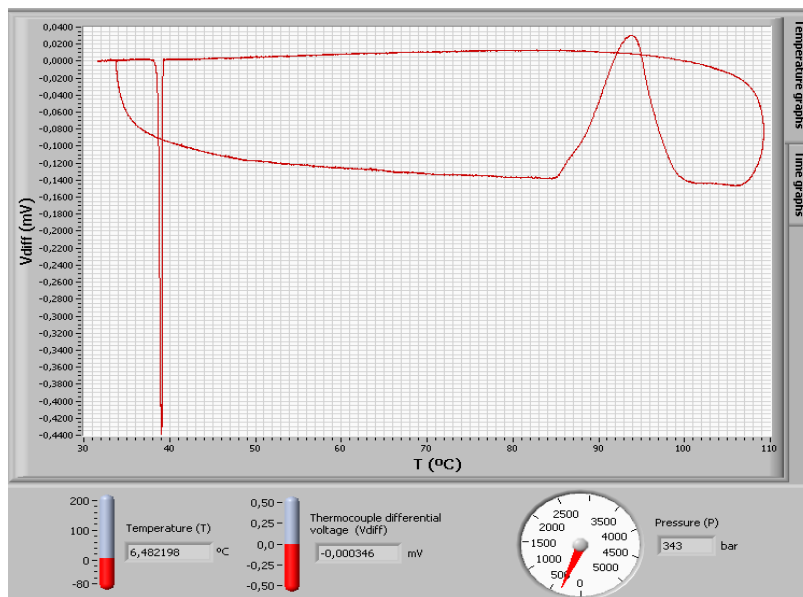


Figura 3.4 Termograma que mostra el programa Elab en llenguatge Labview i desenvolupat per personal tècnic del departament de l'evolució de V_{diff} en funció de la temperatura.

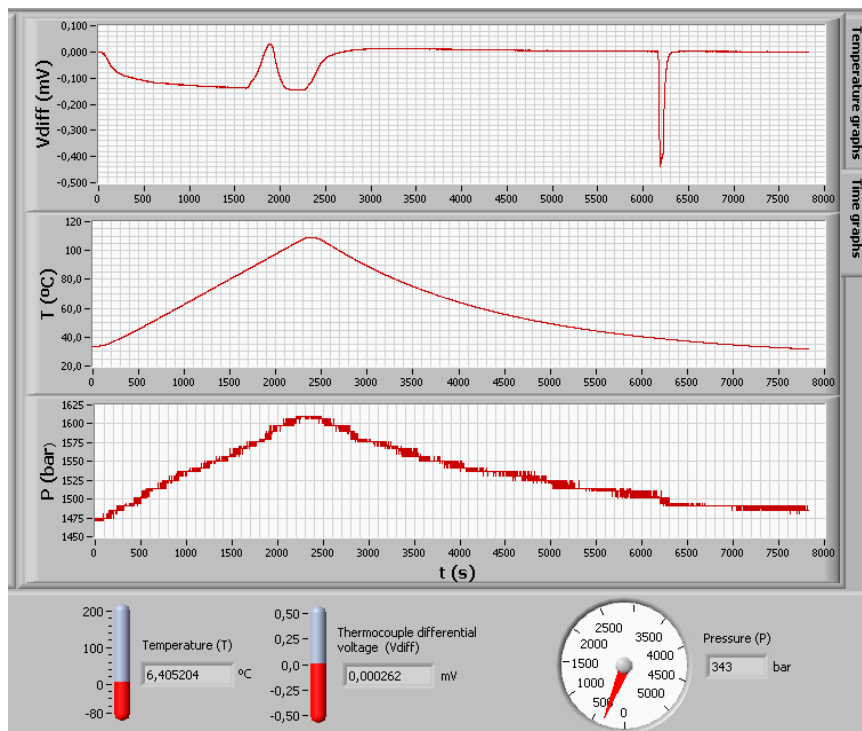


Figura 3.5 Evolucions respecte del temps de V_{diff} , T i p .

3.2.1 Calibratge

La sensibilitat, σ , fa que a mesura que va augmentant la temperatura el senyal vagi disminuint, oferint errors equívocs. L'objectiu d'aquest calibratge és precisament corregir aquesta pèrdua de senyal i passar de mil·liVolts, que són unitats de voltatge a unitats que s'associïn directament amb fluxos de calor.

Un estudi previ a aquest projecte va calcular la sensibilitat del calorímetre, basant-se en la mesura de diverses mostres (bàsicament aliatges de Cu-Zn-Al amb diferents composicions fora de l'estequiometria) que pateixen transicions de fase de primer ordre sense canvis de volum. S'assumeix que l'aplicació de pressió no ha de modificar l'entalpia de transformació en el rang de pressions d'estudi, de manera que qualsevol variació observada serà deguda a la sensibilitat del calorímetre, bàsicament associada al comportament del fluid transmissor de pressió.

Aquest mètode de calibratge ha donat lloc a la següent expressió per la sensibilitat [27]:

$$\sigma = 0,99417 - 0,00158 T + (-1,0961 \cdot 10^{-4} + 1,6631 \cdot 10^{-7} T) p \quad (\text{equació 3.5})$$

Si fem la substitució de les temperatures corresponents a l'AMP i el PG (la T_{ONSET} oferida pel Calato, que és la inicial de la transició) l'anterior equació queda per cadascun dels casos:

$$\text{Per l'AMP: } \sigma = 0.42695 - 4.9901 \cdot 10^{-5} p, \text{ escalfament} \quad (\text{equació 3.6})$$

$$\sigma = 0.50437 - 5.8051 \cdot 10^{-5} p, \text{ refredament} \quad (\text{equació 3.7})$$

$$\text{Pel PG: } \sigma = 0.41431 - 4.8571 \cdot 10^{-5} p, \text{ escalfament} \quad (\text{equació 3.8})$$

$$\sigma = 0.42063 - 4.9236 \cdot 10^{-5} p, \text{ refredament} \quad (\text{equació 3.9})$$

on la p s'ha d'introduir en bar.

Es veu que la sensibilitat dependrà de la pressió per tant, tindrem un valor per cada pressió diferent. Per trobar els valors d'entalpia i entropia calibrats dividirem els no calibrats entre la sensibilitat que els correspongui:

$$\Delta H_{calibrat}(p) = \frac{\Delta H_{NoCalibrat}(p)}{\sigma(p)}, \quad \Delta S_{calibrat}(p) = \frac{\Delta S_{NoCalibrat}(p)}{\sigma(p)} \quad (\text{equació 3.10}), (\text{equació 3.11})$$

Els valors no calibrats són els que ens dóna el programa Calato que els calcula mitjançant l' *equació 3.2* i l'*equació 3.3* explicades amb el funcionament de la tècnica DTA a l'anterior subapartat. L'única diferència és que on hi ha \dot{Q} pel Calato hi ha y que és el senyal que dóna sense calibrar en mV.

Com encara no estan calibrades, el flux de calor en aquell moment són mV (unitats de voltatge) \dot{T} s'expressa en K/s i el dT en K. D'aquesta manera, les dades d'entropia i entalpia que ofereix el Calato tenen les següents unitats abans del calibratge: $\Delta H_{NoCalibrat}$ [mV·s], $\Delta S_{NoCalibrat}$ [mV·s/K].

Per finalitzar amb el calibratge, s'agafa el resultat d'entropia i entalpia a pressió 0 bar que mostra el DSC i s'escalen els resultats a partir d'aquesta mesura que d'altra banda és més fiable que la del DTA.

Per aquest pas també és necessari fer la regressió lineal dels senyals calibrats obtinguts. Quan dividim l'entalpia o entropia que s'obté a pressió 0 kbar entre el terme independent d'aquesta línia de regressió, b , i es multiplica pel valor calibrat, s'obtenen els resultats en unitats de sistema internacional que els correspon però ara a més escalats respecte de la mesura a pressió 0 kbar:

$$\Delta H(p) = \frac{\Delta H(0)_{DSC}}{b} \cdot \Delta H_{calibrat}(p) \text{ [J/g]} \quad (\text{equació 3.12})$$

$$\Delta S(p) = \frac{\Delta S(0)_{DSC}}{b} \cdot \Delta S_{calibrat}(p) \text{ [J/(kg·K)]} \quad (\text{equació 3.13})$$

4. Materials òptims

Actualment s'estan buscant i investigant sobre materials que presentin efectes calòrics de gran magnitud (l'efecte gegant, el qual s'ha explicat). El que importa realment per ser utilitzats en el camp de la refrigeració o altres aplicacions, és la dimensió d'aquest efecte.

En aquest projecte s'han estudiat dues mostres dels materials PG i AMP que es presentaran a continuació de manera genèrica. El motiu pel qual han estat escollits és la transició de primer ordre que pateixen en l'estat sòlid, ja que la calor latent en aquesta fase és notablement superior a la de fusió.

Els dos compostos estudiats són derivats del Neopentà $C(CH_3)_4$ [28]. D'aquest material es coneixen quatre sèries que donen cristalls plàstics [29]. Els nostres materials, PG i AMP corresponen a la primera i segona sèrie respectivament.

Les primeres seqüències s'obtenen per la substitució de $-CH_3$ pel grup $-CH_2OH$, és a dir, de forma genèrica, donen una sèrie de: $(CH_3)_{4-n_1}C(CH_2OH)_{n_1}$. En el cas del PG $n_1=3$. Aquests compostos es caracteritzen per presentar fase plàstica amb estructura FCC.

Les segones sèries presenten la forma $(NH_2)(CH_3)_{3-n_2}C(CH_2OH)_{n_2}$. Aquesta seqüència és el resultat de substituir el grup $-CH_3$ per $-NH_2$ i posteriorment els grups metil per grups d'hidroximetil. En el cas de l'AMP, $n_2=2$. Aquests compostos també presenten fases plàstiques amb estructura BCC.

Els cristalls plàstics, conjuntament amb els cristalls líquids, són estats mesomorfs entre els sòlids i líquids. Aquestes mesofases presenten característiques de sòlids i de líquids, ja que són fases intermèdies entre aquestes dues. Existeixen dos mesofases perquè en les fusions es produeixen tant rotacions com translacions. Segons el material i a la temperatura en què es troba és més probable un moviment que l'altre.

Per definició els cristalls tenen periodicitat de translació i els líquids no, amb la qual cosa la fusió s'associa amb la pèrdua de l'ordre de translació. La fusió és la transició d'ordre inferior per cristalls líquids i d'ordre superior per cristalls plàstics.

En la *Figura 4.1* es mostren les transicions de cristalls líquids (1,2,3) i cristalls plàstics (4,5,6). Les fases sòlides, des del punt de vista mecànic són 1,4 i 5 i les fases líquides 2,3 i 6. Com s'observa

són transicions relacionades amb els canvis de l'estructura interna, els moviments de les molècules

Pels cristalls líquids, les molècules amb forma molt anisòtropa tendeixen a mantenir l'orientació paral·lela (1,2), ordre orientacional. Les molècules allargades necessiten espai considerable i energia cinètica per girar. Les rotacions queden restringides a les de sobre el seu propi eix. Si bé les molècules romanen paral·leles, es desplacen. Quan s'augmenta prou la temperatura, les molècules adquireixen més energia per girar lliurement i es produeix la transició de cristall líquid a líquid perdent l'ordre translacional (3).

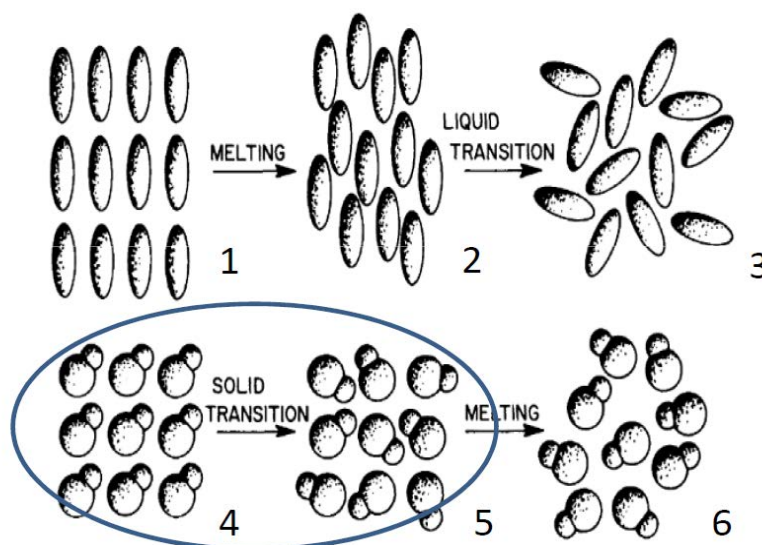


Figura 4.1 Transicions de cristalls líquids i cristalls plàstics, segons els moviments rotacionals i de translació que pateixen les molècules [30].

Pel cas dels cristalls plàstics, de les nostres mostres, es té que tenen propietats mecàniques similars a les dels plàstics però presenten periodicitat translacional d'un cristall. Ara les molècules tendeixen cap a una forma esfèrica, amb una unió feble no direccional entre molècules. A la *Figura 4.1* s'observa que a baixes temperatures les molècules estan ordenades (4) i quan es produeix la transició d'estat sòlid a cristall plàstic les molècules roten lliurement, mantenint la periodicitat de translació, desordre orientacional (5). Aquesta transició es mostra encerclada a la figura perquè és la que s'ha estudiat en el treball. Després, de 5 a 6, es perd l'ordre translacional propi de la fusió.

Els cristalls plàstics es caracteritzen per tenir un canvi petit d'entropia durant la fusió, que és compensada per una o més transicions d'estat sòlid. Microscòpicament les molècules experimenten transicions d'ordre-desordre abans de la fusió. En les transicions d'estat sòlid

ocorren canvis abruptes en la llibertat molecular (consegüentment, els canvis d'entropia i entalpia associats a la transició són elevats i es dona una calor latent gran). El fet que per la fusió la calor latent sigui menor que en les transicions d'estat sòlid es deu precisament a què l'entropia és baixa perquè no hi ha una gran diferència respecte a l'ordre entre el cristall plàstic i la fase líquida. De fet hi ha casos com, el de la càmfora, que no es produeix la fusió i directament es passa a la sublimació [31].

4.1 Primer material d'estudi, AMP

L'AMP [32,33], de fórmula química $C_4H_{11}NO_2$, és un material utilitzat en diverses aplicacions industrials i en la investigació, com per exemple en la biologia molecular. Aplicacions a gran escala inclouen la síntesi d'agents actius de superfície i acceleradors de vulcanització. L'AMP s'utilitza com agent emulsionant en emulsions d'oli mineral en la cera de parafina i també en la neteja de compostos. Un altre dels seus usos és com a tampó en bioquímica, en la reacció per enzims amb una activitat en el rang d'un pH bàsic. Té una aparença cristal·lina i una massa molecular de 105.14 g/mol.

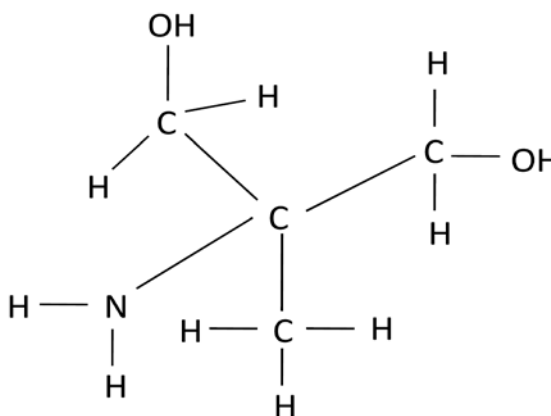


Figura 4.2 Estructura química de l'AMP.

A continuació, també es presenta una caracterització del material amb els resultats aconseguits amb el DSC, que ens dona uns valors dels canvis d'entalpia i entropia durant les transicions a pressió 0 kbar.

La Figura 4.3 mostra diferents pics que corresponen a transicions de fase de primer ordre. Aquests resultats en concret corresponen a una rampa de 5 K/min, no obstant això es pot fer a diferents velocitats. Com s'observa en la imatge, el canvi de sòlid a sòlid plàstic és la transició més

energètica, transició 1, ja que li correspon un major pic. Com els ritmes d'escalfament i refredament han estat constants, i l'àrea d'aquesta transició és més gran que les altres, el valor del canvi d'entalpia associat a la calor latent de la transició també serà major. Els valors són de l'ordre d'un factor 10 més grans que en la resta. De l'anàlisi del gràfic també es veu que en el següent pic endotèrmic, pic 2, corresponent al pas de plàstic a líquid, la transferència de calor és menor comparada amb l'anterior transició entre sòlids. El pic 3 també presenta valors inferiors al primer.

D'altra banda, s'observa que la temperatura de transició de la fusió està lleugerament desplaçada de la del seu canvi invers, el pic 3. Un altre fet a destacar del comportament de l'AMP és que un cop refredem no s'arriba a produir el pas de sòlid plàstic a cristal·lí, pateix una transició vítre.

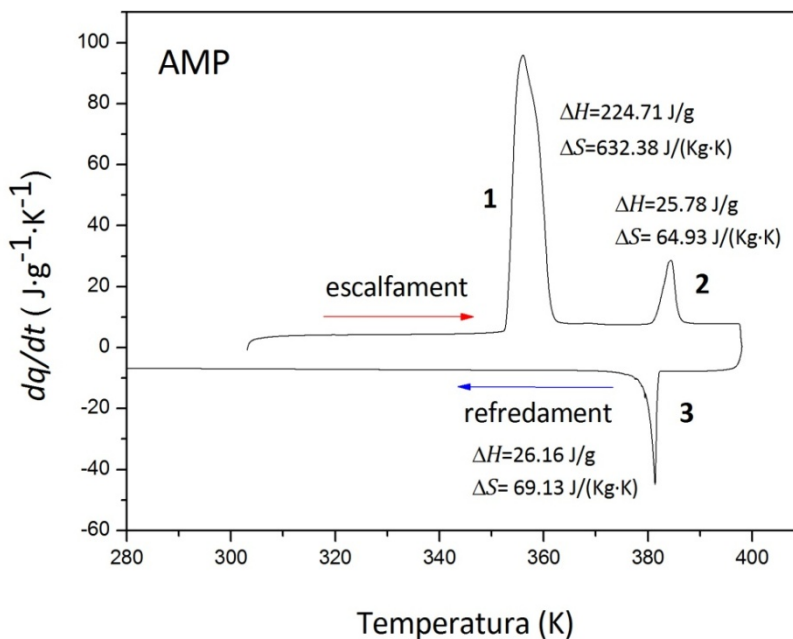


Figura 4.3 Termograma amb les dades obtingudes del DSC amb la mostra d'AMP.

4.2 Segon material d'estudi, PG

El PG [34] és un compost orgànic de fórmula $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$. Es tracta d'un sòlid incolor que conté tres grups hidroxil, es tracta d'un triol. Més específicament compte amb tres grups d'alcohol primari en una estructura neopentil compacta i els seus esters són coneguts per la seva resistència a la calor, la llum, la hidròlisi i l'oxidació.

Pel que fa a la seva nomenclatura, és un material amb diferents denominacions. Algunes de les quals són: TME; trimet; metriol; pentaglycerol; pentaglycerine; methyltrimethanolmethane; methyltrimethylolmethane; tris(hydroxymethyl)ethane, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane, 1,1,1-trimethanolethane...

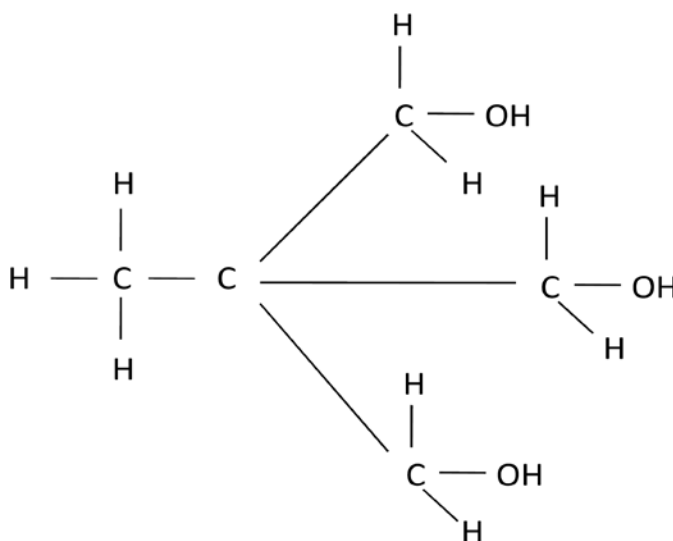


Figura 4.4 Estructura química del PG.

Les seves característiques i propietats bàsiques són que té una densitat de 1.22 g/mL, la seva massa molar 120.15 g/mol i el punt de fusió 180 °C, 453 K. També és un material dur, resistent a la calor, estable UV, resistent a l'aigua...

Alguns dels seus usos: resines alquídiques, aplicacions d'emmagatzematge de calor en fase sòlida, tractaments de superfície de diòxid de titani, els lubricants sintètics...

En el cas del PG també farem una caracterització del comportament del material a pressió atmosfèrica que ens ofereix el DSC.

Amb aquest material s'ha fet la rampa a diferents velocitats també, a la Figura 4.5 es mostren els resultats a 5 K/min. Només es van arribar a temperatures per mostrar els canvis entre estats sòlids, que com ja s'ha dit i vist anteriorment amb l'AMP, són els de més intercanvi de calor.

Com que els dos pics corresponen a transicions entre estats sòlids els valors són molt semblants, sent el valor de l'escalfament lleugerament superior. Aquest fet està relacionat amb la histèresi. Com que el canvi d'entropia a la transició ha de ser el mateix, si el refredament té lloc a

temperatures més baixes, la calor latent també ha de ser el mateix per tal que el quocient, que és l'entropia, sigui el mateix.

Un cop estudiades les dues mostres es veu que intercanvia més calor l'AMP. Comparant valors, els 224.71 J/g de l'AMP són significativament superiors als 175.97 J/g del PG. Ambdós valors són de la transició de sòlid cristal·lí a sòlid plàstic, que és la transició comuna dels estudis de les dues mostres.

D'altra banda, tot i que els valors d'AMP són més grans als del PG, presenta un inconvenient perquè no mostra reversibilitat, ja que no es pot tornar a l'estat cristal·lí.

Encara que les magnituds d'entalpia (que és igual a la calor intercanviada en un procés a pressió constant) i d'entropia del PG siguin una mica inferiors, no suposa cap inconvenient perquè els resultats numèricament tant d'AMP com de PG són molt més grans que en les altres transicions analitzades en el context del BCE en l'estat sòlid.

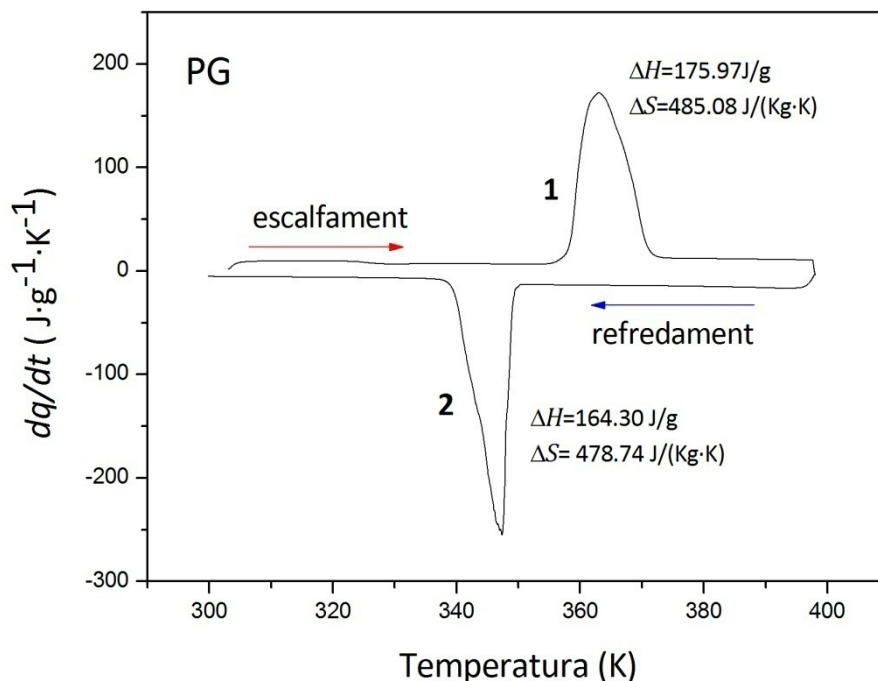


Figura 4.5 Termograma amb les dades obtingudes del DSC amb la mostra de PG.

5. Anàlisi de resultats

En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts amb l'anàlisi diferencial, DTA, amb la cel·la d'alta pressió en el laboratori de Caracterització de Materials de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (E.T.S.E.I.B). Posteriorment, els resultats han estat tractats amb els programes Origin i Calato.

El Calato és un programa amb llenguatge BASIC que ha estat una eina molt potent per fer les integracions. Permet que la línia de base s'ajusti amb més exactitud i s'aproximi més a la línia desitjada. Amb l'Origin es tractaven i operaven les dades. És un programa similar a l'Excel pel que fa al funcionament, però en gràfics es podria dir que és superior.

Alguns dels resultats que es mostraran seran: els diagrames T - p , on es veurà l'evolució de la temperatura de transició en funció del camp hidrostàtic aplicat, valors dels canvis d'entropia i entalpia calibrats i sense calibrar per a diferents pressions del rang estudiat, les corbes acumulatives d'entropia, l'efecte barocalòric aconseguit i l'RC. Aquest últim concepte fa referència a la capacitat del refrigerant i indica quanta calor es pot transferir des de l'extrem fred cap a l'extrem calent d'un refrigerador que descriu un cicle termodinàmic

Pel que fa a l'organització d'aquest capítol, per cada apartat es presentaran primer els resultats de l'AMP seguits dels de PG.

5.1 Relació Temperatura-pressió, Diagrames T - p

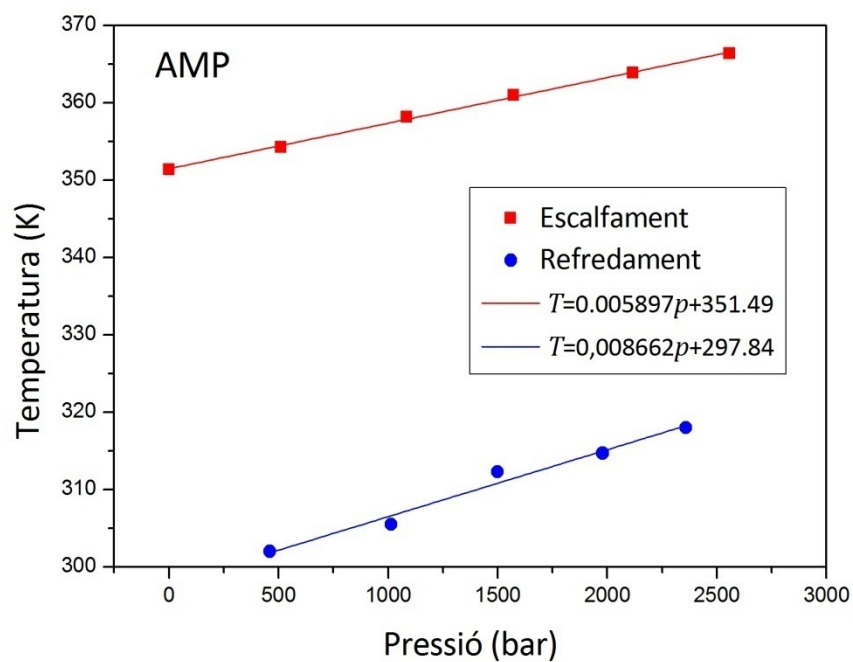


Figura 5.1 Evolució de la temperatura d'inici de transició de l'AMP en funció de les diferents pressions.

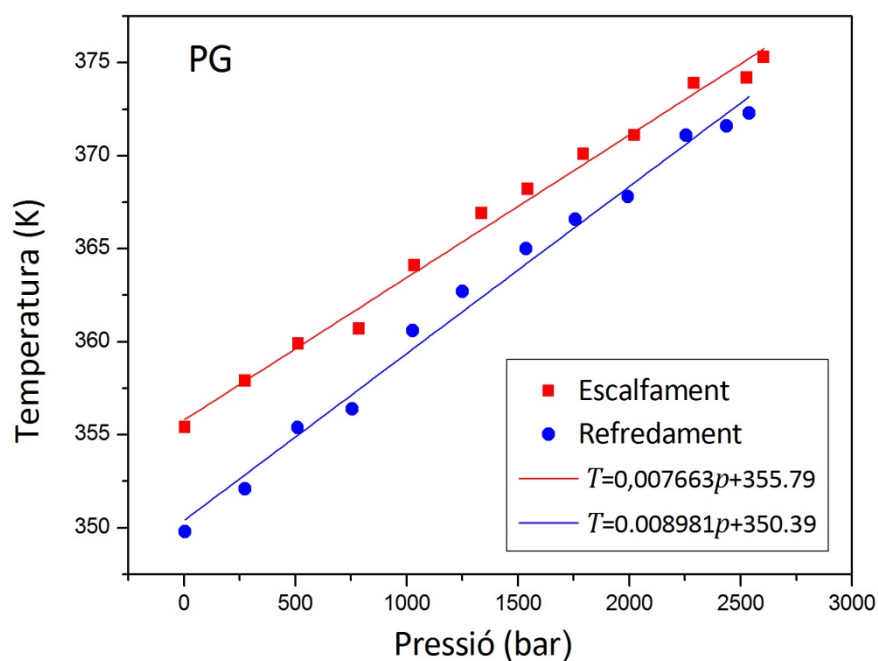


Figura 5.2 Evolució de la temperatura d'inici de transició del PG en funció de les diferents pressions.

En el gràfic de la *Figura 5.1* es pot observar que per l'AMP la temperatura en funció de la pressió segueix un comportament lineal. Vista aquesta tendència s'han realitzat les rectes de regressió lineal, on les unitats de pressió són [bar] i les de temperatura [K]:

$$\text{Escalfaments: } T = 0.005897p + 351.48, \text{ Refredaments: } T = 0.008662p + 297.84$$

D'altra banda, amb aquest gràfic es pot veure, tot i que s'explicarà més explícitament a l'apartat de reversibilitat, que l'AMP és un material que presenta un comportament no reversible. Com es pot observar, no hi ha solapament de punts, és a dir, perquè fos reversible, la temperatura del refredament a la pressió 2.36 kbar hauria de ser com a mínim els 351.4 K que és la mesura de temperatura més baixa dels escalfaments. A partir d'aquest punt ja començaria a haver-hi reversibilitat. Amb les rectes de regressió, s'ha calculat la pressió a la qual hi hauria reversibilitat, és a dir la pressió que pels refredaments té temperatura de transició 351.4 K, sent de 6.19 kbar.

En el cas del PG també hi ha un comportament lineal, quant més temperatura també augmenta la pressió. Per aquesta mostra la recta de regressió lineal és la següent:

$$\text{Escalfaments: } T = 0.007663p + 355.79, \text{ Refredaments: } T = 0.008981p + 350.39$$

Comparant les dues gràfiques s'observa que la diferència entre les temperatures de transició entre escalfaments i refredaments a una mateixa pressió hidrostàtica aplicada és més gran en l'AMP, presenta major histèresi. Pel PG hi ha pocs graus de diferència.

5.1.1 Clausius Clapeyron, determinació del canvi de volum

Com es va veure en el capítol 2, quan es va presentar l'equació 2.45, l'equació de Clausius Clapeyron, aquesta relaciona diferencials de pressió i temperatura amb canvi de volum i d'entropia.

Després d'haver realitzat el diagrama de fases de T - p podem trobar l'increment de volum amb la igualtat $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta s}$ perquè tot són dades conegudes.

Amb aquesta forma podem identificar els termes diferencials amb el pendent dels diagrames T - p i el canvi d'entropia correspon al valor obtingut pel DSC. Amb la qual cosa podem trobar l'única incògnita que és la variació de volum.

Substituint el $\frac{dT}{dp}$ i el Δs corresponents a l'escalfament i refredament obtenim que els canvis de volum específic Δv durant la transició són:

$$\text{AMP escalfament: } \Delta v = 3.73 \frac{J}{\text{bar} \cdot \text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ N} \cdot \text{m}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 3.73 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 37.3 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$$

$$\text{PG escalfament: } \Delta v = 3.71 \frac{J}{\text{bar} \cdot \text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ N} \cdot \text{m}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 3.71 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 37.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$$

$$\text{PG refredament: } \Delta v = 4.3 \frac{J}{\text{bar} \cdot \text{kg}} \cdot \frac{1 \text{ N} \cdot \text{m}}{1 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100000 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 4.3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = 43 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$$

Per calcular-lo s'ha tingut en compte que $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$ i que $1 \text{ bar} = 100 \text{ kN/m}^2$, per tant, el volum ens dóna en m^3/kg .

Els canvis de volum per l'escalfament són semblants en els dos materials. Per contra, hi ha diferència entre l'escalfament i refredament que es deu a què el refredament té pendent més gran de la recta que descriu les temperatures de transició respecte de la pressió.

Per últim cal comentar que no s'ha fet el càlcul pel refredament d'AMP perquè amb el DSC no s'obtenia la transició de sòlid-sòlid durant el refredament.

5.2 DTA

En les següents figures del senyal calorimètric del DTA s'observa que la temperatura de transició va augmentant, desplaçant-se a la dreta quan s'incrementa la pressió. Totes les corbes es troben desplaçades. Com ja s'ha comentat abans, aquest comportament és el convencional ja que en augmentar la temperatura s'afavoreix la fase de baixa temperatura perquè té volum menor que la d'alta temperatura.

Es mostren pics endotèrmics i exotèrmics segons si aporten o cedeixen calor. Els endotèrmics necessiten la calor per canviar de fase, per tant es donen als escalfaments i els exotèrmics representen la pèrdua de calor que provoca el refredament de la mostra.

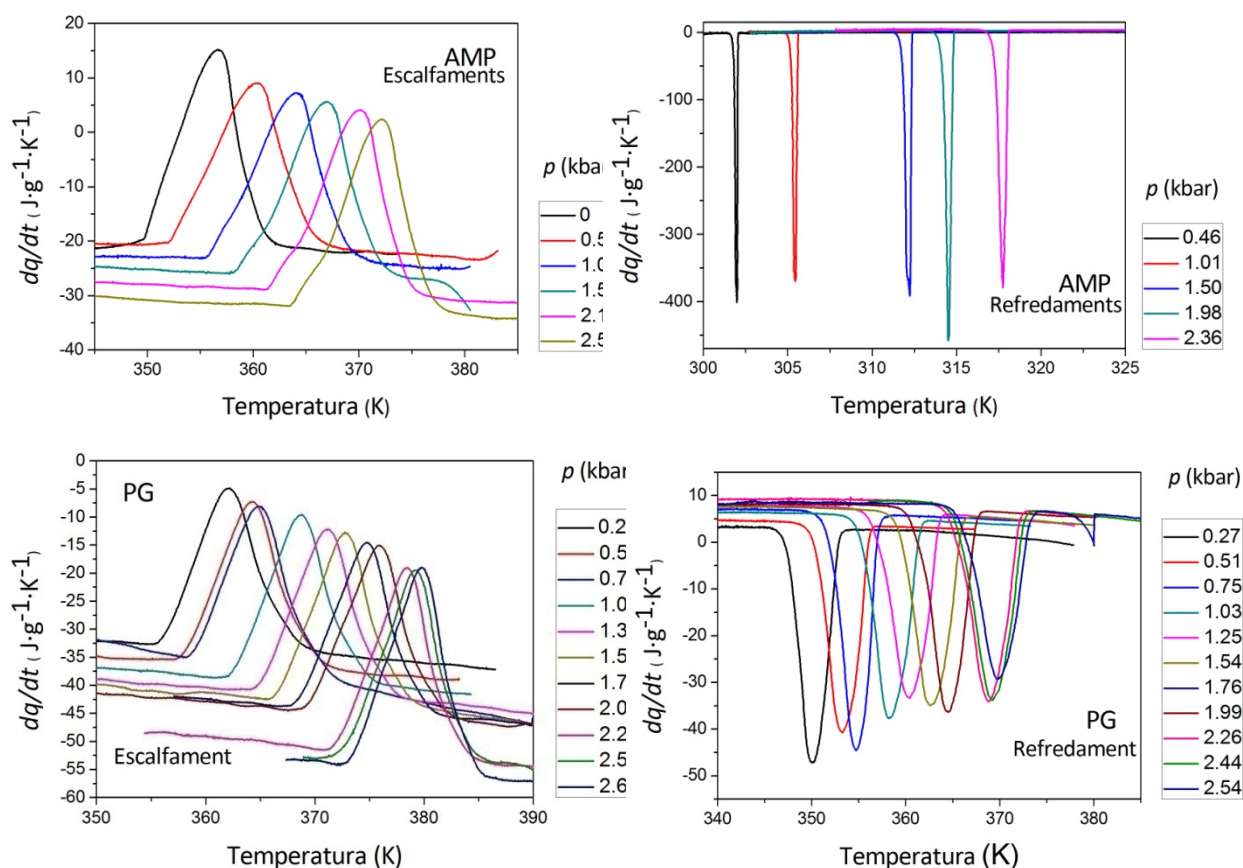


Figura 5.3 Senyals calorimètrics del DTA. A dalt, escalfaments i refredaments de l'AMP. A baix, escalfaments i refredaments pel PG.

5.3 Canvis en l'entalpia i entropia

5.3.1 Valors d'entropia i entalpia sense calibrar i calibrats

En aquest apartat es mostren els resultats dels canvis d'entropia i entalpia dels dos materials abans i després del calibratge.

Les integracions per obtenir valors d'entalpia i entropia, com s'ha dit anteriorment, s'han realitzat amb el programa Calato, que amb les línies de base permet delimitar l'àrea del pic a integrar. Les línies de base es poden veure representades en les figures de l'annex A.2.

• SENSE CALIBRAR

Les quatre figures següents mostren els resultats anteriors al calibratge. Tant per l'AMP com pel PG, s'observa que a mesura que augmenta la pressió els valors disminueixen. Aquesta tendència a disminuir s'atribueix a la sensibilitat de l'oli de silicona. L'oli, en absorbir calor de la mostra, provoca que el senyal que es va obtenint es vagi reduint. Per contrarestar aquest fet es fa el calibratge amb les equacions de la sensibilitat (de l'equació 3.5 a l'equació 3.9)

També s'observa que la tendència, a més de disminució dels valors, té un comportament bastant lineal en els escalfaments de les dues mostres i en refredaments de PG. Pels refredaments de l'AMP, els valors a pressions més baixes trenquen la linealitat. Només es mostren els resultats a pressió 0 kbar en els escalfaments de l'AMP, perquè en els altres casos els resultats donaven valors anormalment grans, com ja s'ha vingut observant amb experiments previs en d'altres materials en la mateixa cel·la de pressió.

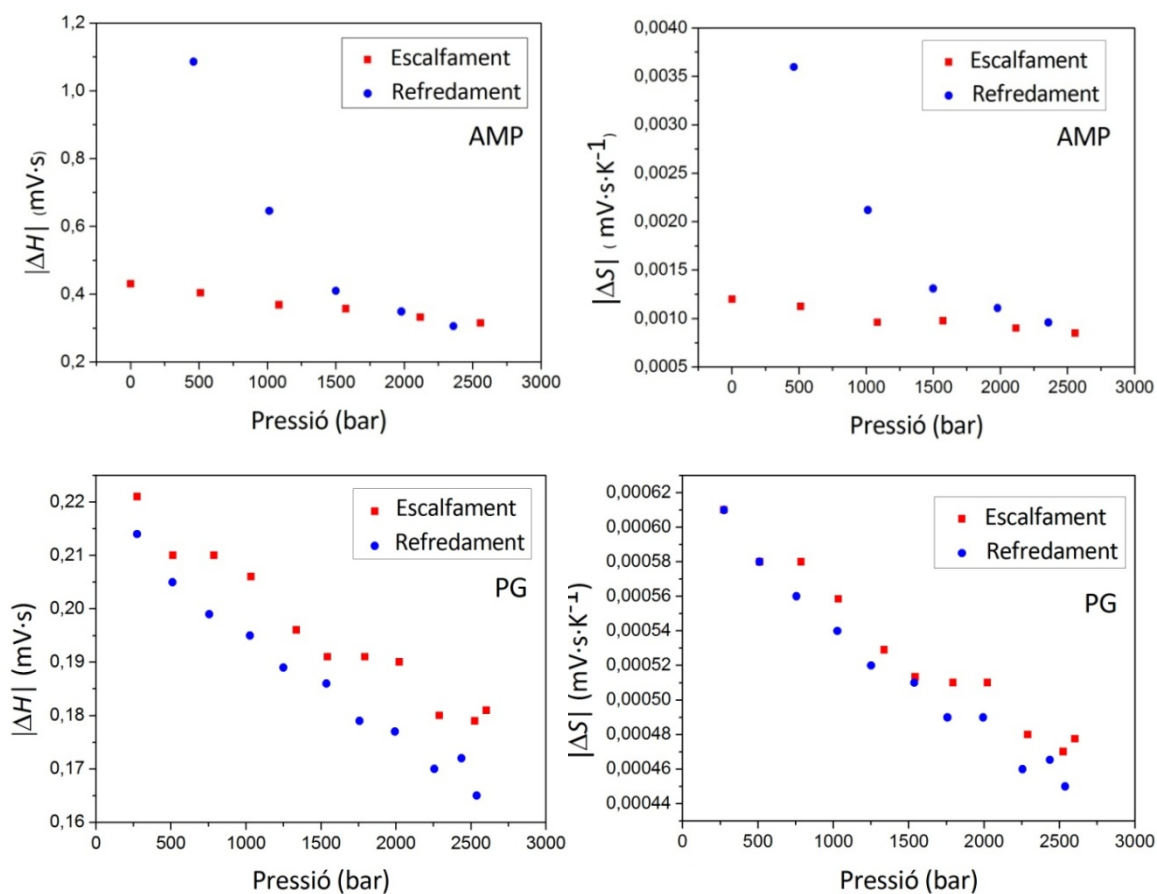


Figura 5.4 Amunt, valors dels canvis d'entalpia i entropia dels escalfaments i refredaments de l'AMP. A sota, mateixes dades pel PG. Valors obtinguts de les integracions del Calato abans del procediment de calibratge.

Veient els resultats dels refredaments de l'AMP s'assumeix que s'estan cometent errors significants respecte dels valors reals. Les transicions d'aquest tipus presenten molta histèresi, són transicions molt ràpides com es pot veure en les figures del DTA. Com són tan ràpides, el període de mostratge del nostre software d'1 segon és massa gran i fa que hi hagi imprecisions en els pics, no definint-los adequadament. Això introdueix un error bastant gran en el càlcul de les entalpies i entropies de transició. Així doncs, d'ara en endavant no podem otorgar massa fiabilitat a tots els valors mesurats per l'AMP durant els refredaments.

Tot i que amb aquest software no és possible, una solució seria agafar un període de mostratge menor per tenir més valors intermedis de manera que els pics quedessin més ben determinats.

- **CALIBRADES**

Després del calibratge, procediment explicat a l'apartat 3.2.1, s'obtenen els valors dels canvis d'entalpia i entropia corregits, és a dir sense la influència de la sensibilitat i en les unitats en què s'acostumen a expressar. Aquestes dades corresponen a les mostrades de la *Figura 5.5* a la *Figura 5.8*.

Pels valors de canvi d'entalpia de l'AMP torna a haver-hi tendència lineal en el rang de pressions estudiat, però aquest cop lleugerament creixent, podent-se considerar constant tenint en compte un error mínim del 10-15% degut a fonts d'error diversos, ja sigui d'origen experimental o de càlcul (integració i calibratge). Tot i que no s'ha fet un càlcul estricte de l'error precisament degut a aquesta dificultat en determinar-lo, aquesta estimació d'un 10-15% de marge d'error és raonable ateses les consideracions anteriors i serà en general la mateixa per totes les mostres i magnituds calculades (excepte si s'indica el contrari, com és el cas dels refredaments de l'AMP, on l'error és considerablement major). En conseqüència, i també d'acord amb la línia de molts articles publicats en aquest camp no es mostraran barres d'error en les successives figures del treball i s'especificaran només en els valors de més rellevància.

Amb el calibratge, s'ha corregit la baixada dels valors que es donava en augmentar la pressió. En els canvis d'entropia, s'observa un comportament diferent entre escalfaments i refredaments. Pels escalfaments els valors no depenen fortament del camp hidrostàtic, en canvi pels refredaments hi ha gran variació entre valors a baixes pressions i a altes pressions.

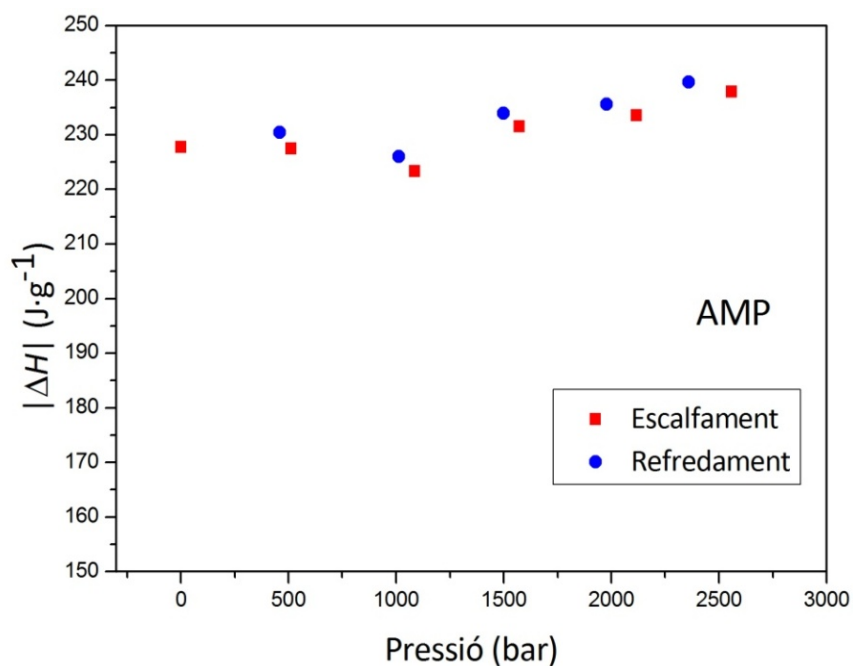


Figura 5.5 Valors d'entalpia calibrats per escalfament i refredaments de l'AMP a les diferents pressions.

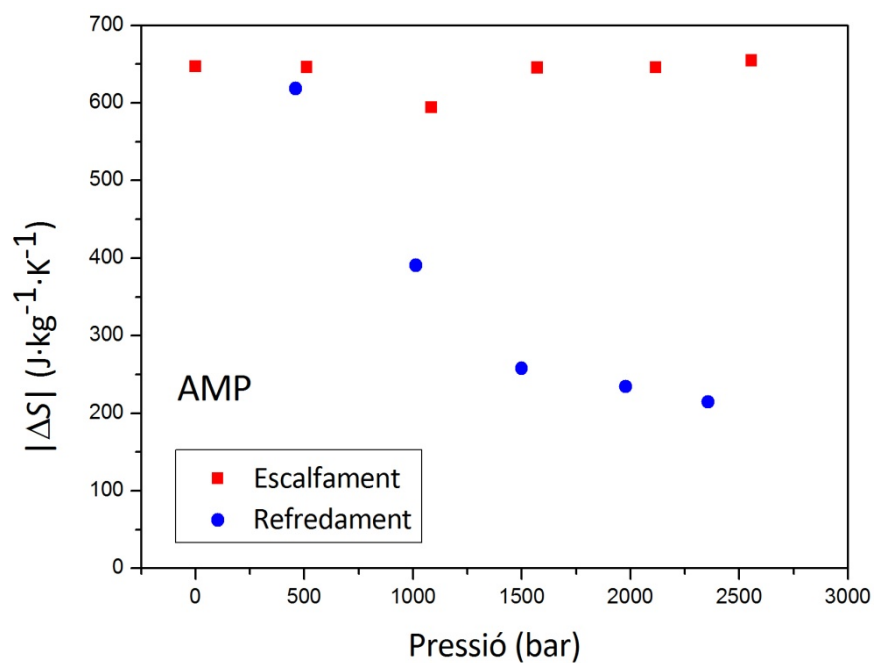


Figura 5.6 Valors d'entropia calibrats per escalfament i refredaments de l'AMP a les diferents pressions.

Cal comentar que per fer el calibratge dels refredaments de l'AMP s'ha utilitzat el valor de l'escalfament a causa de la inexistència de transició de plàstic a sòlid amb els estudis de DSC.

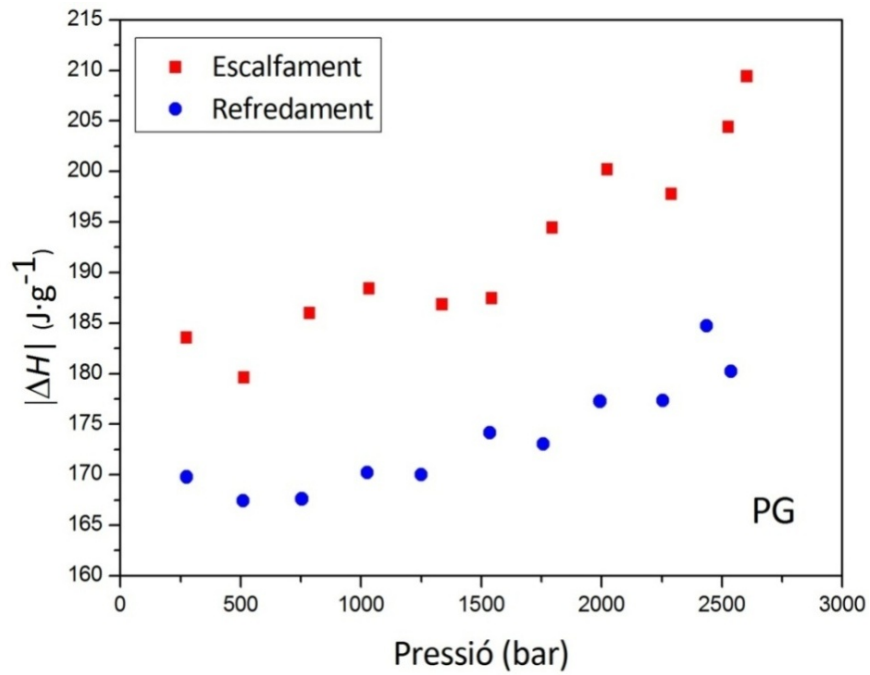


Figura 5.7 Valors d'entalpia calibrats per escalfament i refredaments del PG a les diferents pressions.

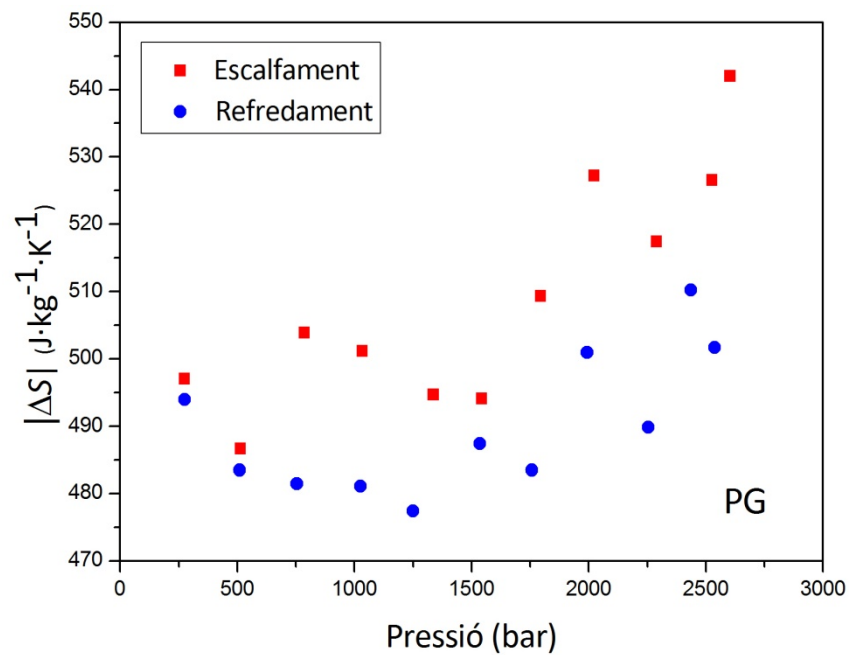


Figura 5.8 Valors d'entropia calibrats per escalfament i refredaments del PG a les diferents pressions.

Pel PG s'aprecia una tendència creixent de les variacions d'entalpia tant en els escalfaments com en refredaments després de la correcció del procés de calibratge.

5.3.2 Canvis acumulatius d'entropia

Les integrals acumulatives són les mostrades de la *Figura 5.9* a la *Figura 5.12* i s'obtenen de l'equació 3.4. Les següents figures també representen la fracció de la mostra que es va transformant durant la transició

Les gràfiques mostren l'evolució del canvi d'entropia en una determinada pressió en funció de la temperatura. Com es veu es parteix d'un valor 0 i s'arriba fins al valor de l'entropia que li correspon a aquella pressió (resultats representats a la *Figura 5.6* i *Figura 5.8*, on es mostra un diagrama dels valors dels canvis d'entropia en funció de la pressió).

Inicialment es prenen valor 0 d'entropia i es comença a acumular en el moment en què la mostra arriba a la seva temperatura inicial de transició (temperatura en la qual comença el pic), finalitzant quan s'arriba a la temperatura de final de transició. Quan s'arriba a aquesta última temperatura, el canvi d'entropia acumulat convergeix lògicament cap al valor del canvi total d'entropia a la transició mostrat a la *Figura 5.6* i *Figura 5.8* i a les taules de l'Annex.

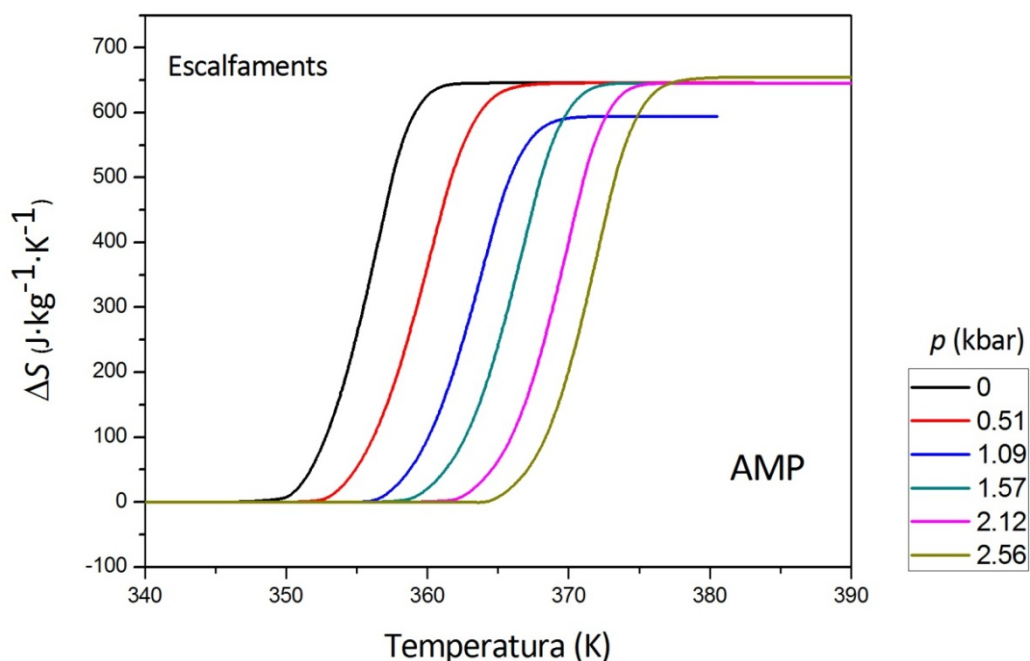


Figura 5.9 ΔS ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) de les diferents pressions per l'escalfament de l'AMP.

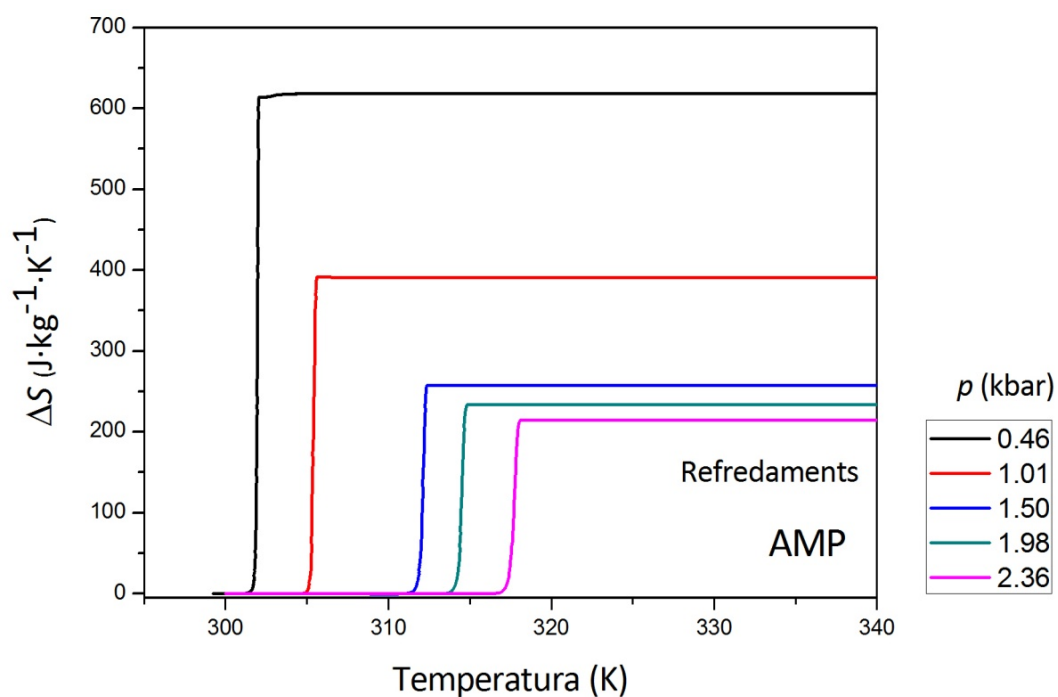


Figura 5.10 ΔS ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de les diferents pressions pel refredament de l'AMP.

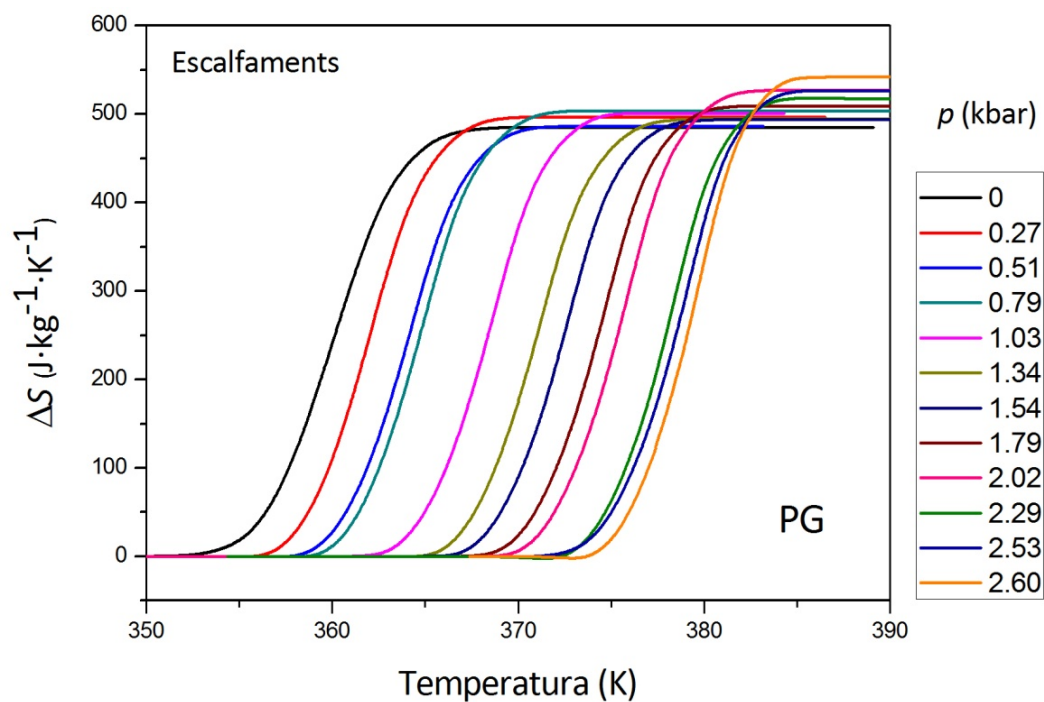


Figura 5.11 ΔS ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) de les diferents pressions per l'escalfament del PG.

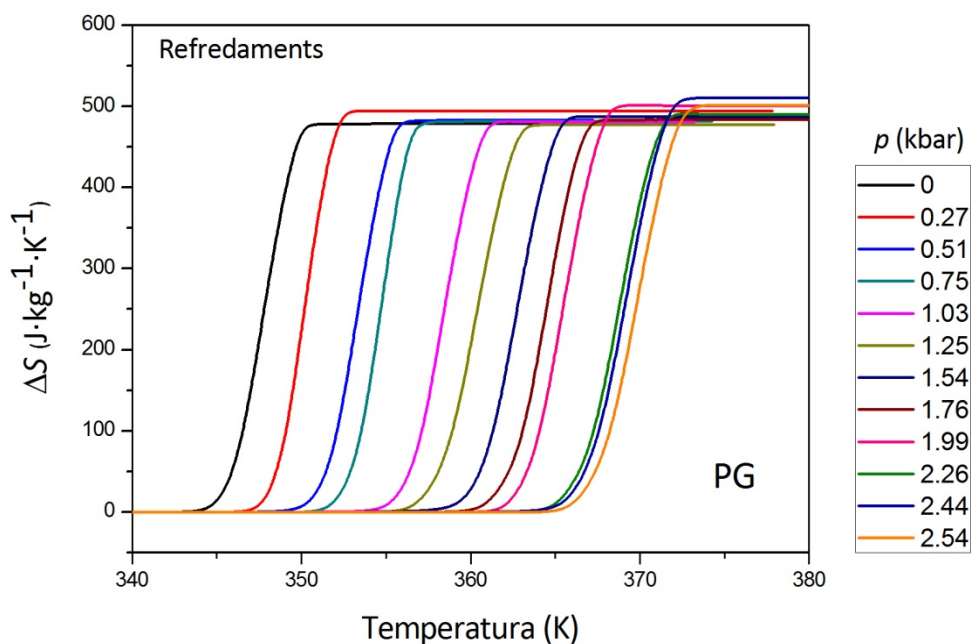


Figura 5.12 ΔS ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de les diferents pressions pel refredament del PG.

A partir de les acumulatives podem treure conclusions concordants amb les figures anteriors. Es torna a veure que les temperatures de les transicions es troben desplaçades amb majors pressions. Aquest fet ja l'hem pogut observar en els diagrames T - p i en els termogrames del DSC a l'apartat 4. Els valors finals de les acumulatives coincideixen amb els valors calibrats representats a les figures del subapartat anterior 5.2.1.

En l'AMP hi ha una diferència de comportament entre escalfaments i refredaments. En els escalfaments el valor d'entropia en acabar la transició és més semblant i similar per a totes les pressions (sent gairebé idèntica menys per a la pressió d'1.09 kbar) que no pas en els refredaments. De fet a la Figura 5.6 ja s'havia arribat a aquesta conclusió. Pels refredaments s'observa una forta dispersió, sent més gran la diferència dels valors a les diferents pressions.

5.4 Efecte Barocalòric

Anteriorment s'ha explicat la manera que tenim per quantificar els efectes barocalòrics. Un procediment era calcular el canvi o increment d'entropia en condicions isotèrmiques. Per tant,

aquest increment es calcula per cada pressió respecte de la pressió de 0 kbar. Així es té l'efecte barocalòric aconseguit per a cadascuna de les pressions de l'estudi.

Les figures de la 5.13 a la 5.16 mostren l'efecte barocalòric en els escalfaments i refredaments de l'AMP i el PG. Per obtenir la corba blava del gràfic explicatiu de la *Figura 5.17*, corresponent al BCE, el que s'ha fet ha estat restar la corba de l'acumulada de l'entropia a 0 kbars a la de cadascuna de les diferents pressions, $\Delta S(p > 0) - \Delta S(p = 0)$. En el cas dels refredaments de l'AMP la corba de referència és la de 0.46 kbar.

L'efecte barocalòric està relacionat amb l'àrea que hi ha entre les corbes acumulatives de la pressió 0 kbar amb qualsevol altra pressió. A partir dels gràfics acumulats es pot veure que a mesura que es van augmentant les pressions, les corbes es van desplaçant, de manera que l'àrea i la distància màxima representada en el gràfic de la *Figura 5.17* és més gran. Conseqüentment hi ha major efecte calòric, ja que com queda representat a la *Figura 5.17*.

Amb aquest raonament podem concloure que el màxim efecte barocalòric s'obtindria amb el camp hidrostàtic que desplaçés més cap a la dreta la temperatura de transició, de manera que s'aconguís que en les corbes de la integral acumulativa, la temperatura inicial de transició de la pressió diferent de 0 kbar es correspongués amb la temperatura final de transició a 0 kbar.

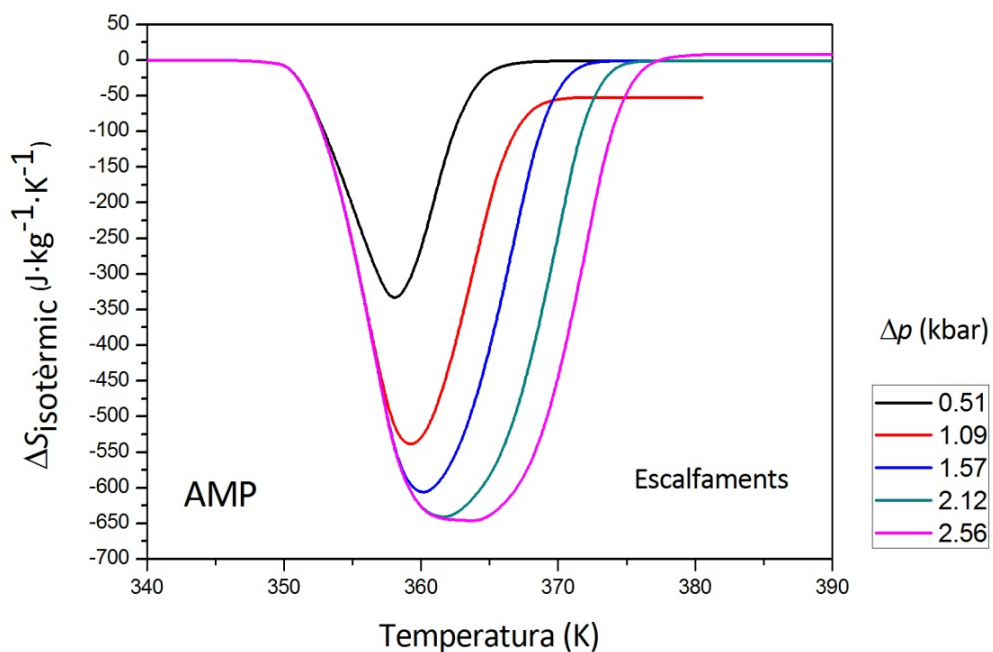


Figura 5.13 BCE per l'AMP en els escalfaments a diferents pressions.

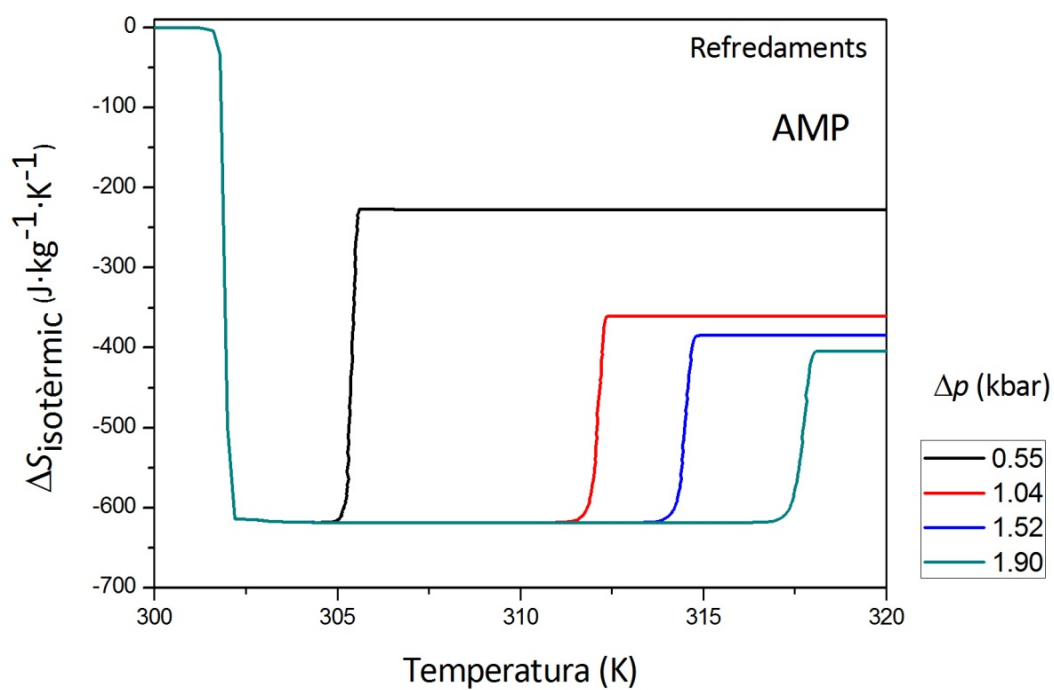


Figura 5.14 BCE per l'AMP en els refredaments a diferents pressions.

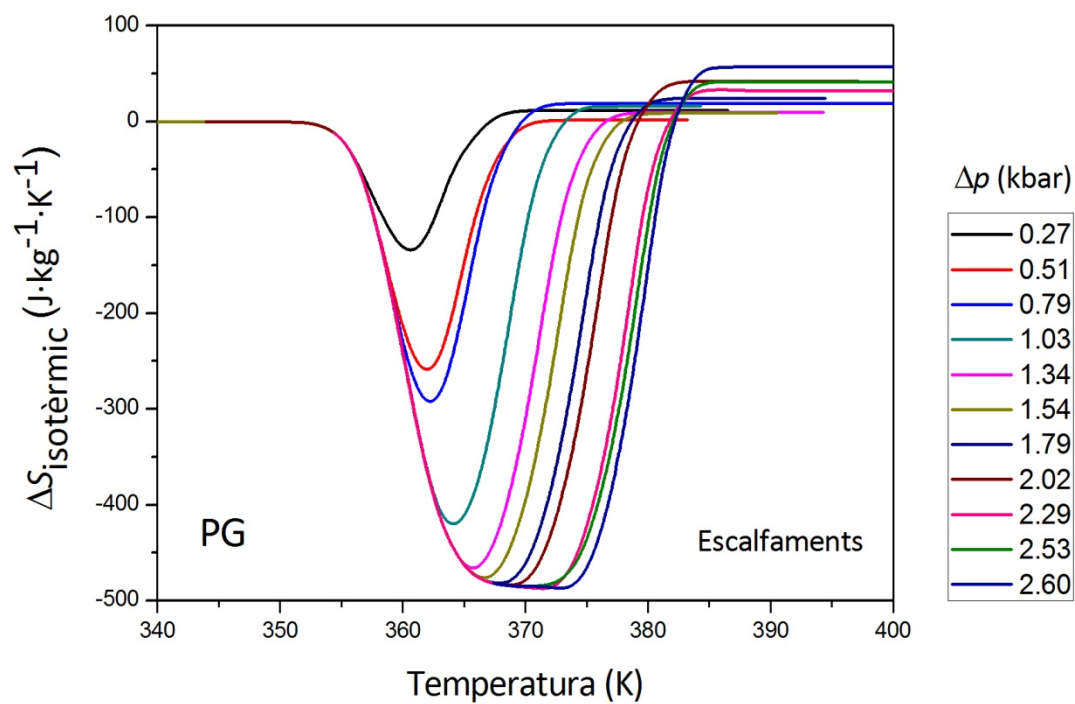


Figura 5.15 BCE pel PG en els escalfaments a diferents pressions.

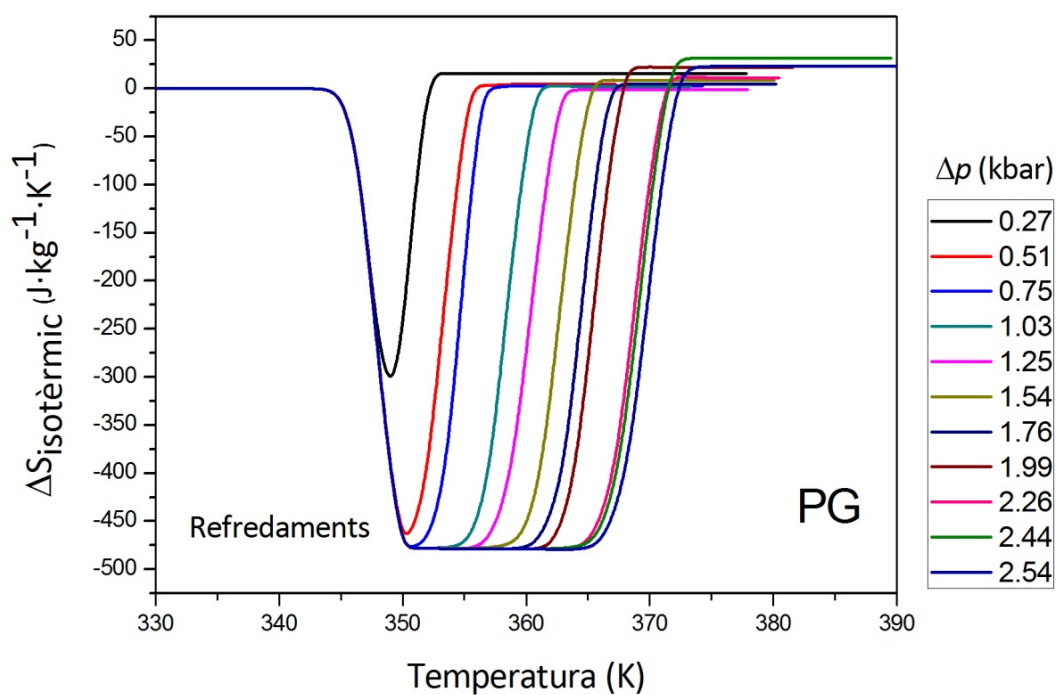


Figura 5.16 BCE pel PG en els refredaments diferents pressions.

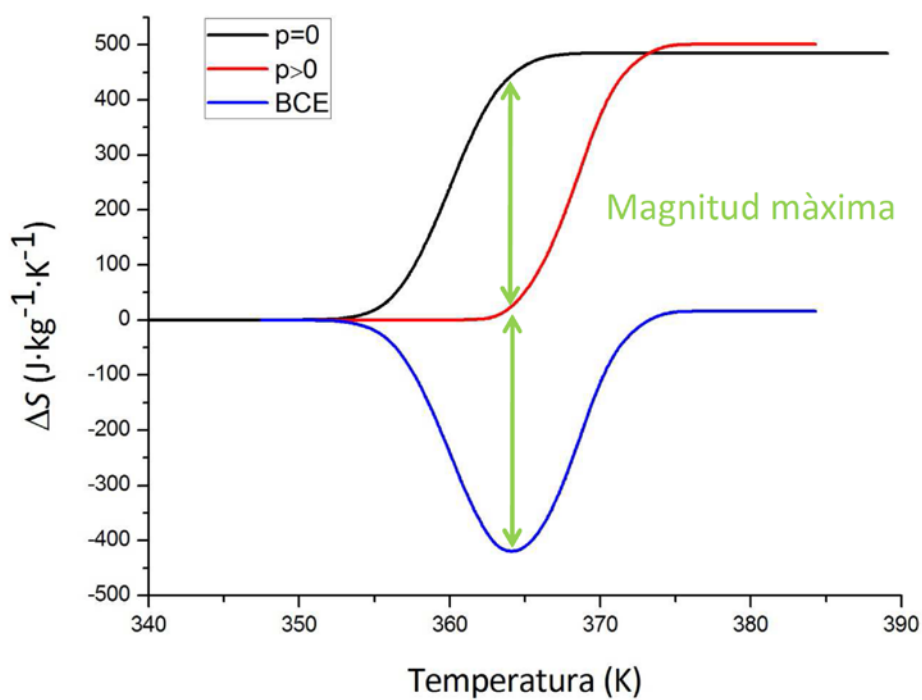


Figura 5.17 Representació de l'obtenció de l'efecte barocalòric a partir de les corbes ΔS ($\text{J} \cdot \text{Kq}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

5.4.1 Efecte Barocalòric Màxim

A continuació es mostren els gràfics amb el valor màxim de l'efecte barocalòric de l'aparat anterior respecte de la pressió.

En el cas de l'AMP, a la *Figura 5.18* s'observa que en l'escalfament es produeix un augment de l'increment màxim isotèrmic d'entropia a mesura que també augmenta la variació de pressió.

Quan ens movem per pressions més altes els valors són molt més similars i sembla que a partir dels 2-2.5 kbar comença a tendir cap a un valor proper als $650 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Es pot veure la correspondència d'aquests resultats amb els pics del BCE que van creixent amb la pressió.

En els refredaments els valors són constants, és a dir, sembla que no depenen significativament del camp hidrostàtic aplicat. Ja es podia intuir aquests resultats amb les corbes del BCE perquè totes compartien el màxim, però cal recordar que l'error associat a aquestes mesures és molt gran de manera que els resultats són molt poc fiables i només donen una idea sobre l'ordre de magnitud del BCE.

Cal destacar que pels refredaments de l'AMP s'ha agafat com a referència els 0.46 kbar.

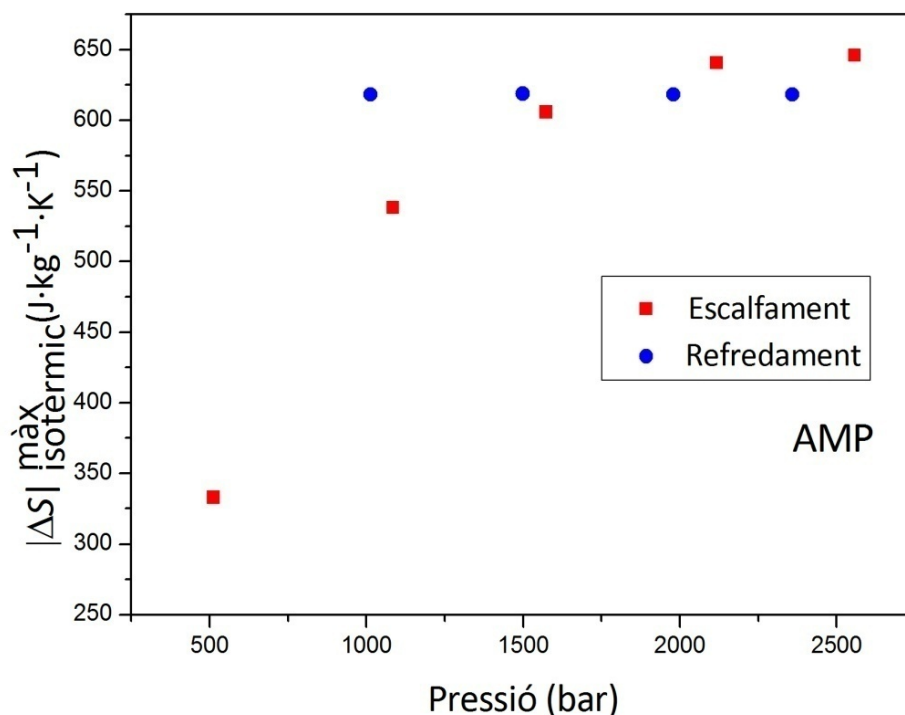


Figura 5.18 Representació dels màxims de l'efecte barocalòric de l'AMP.

En el PG, a la *Figura 5.19*, es veu un comportament més similar al de l'escalfament de l'AMP, el que és el mateix, van creixent els valors quan s'augmenta la pressió, tendint a un valor final on el camp hidrostàtic tornar a no influir en els valors. De fet, en el refredament només s'allunya notablement de la tendència constant la primera mesura a una pressió de 0.27 kbar.

Els valors màxims aconseguits de l'efecte barocalòric han estat: $487.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a la pressió de 2.29 kbar pel PG i $646 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ per l'AMP. En els dos casos es dona un efecte barocalòric gegant encara que es comet un error de l'ordre del 10% atribuït a imprecisions en la definició dels pics i a les línies de base.

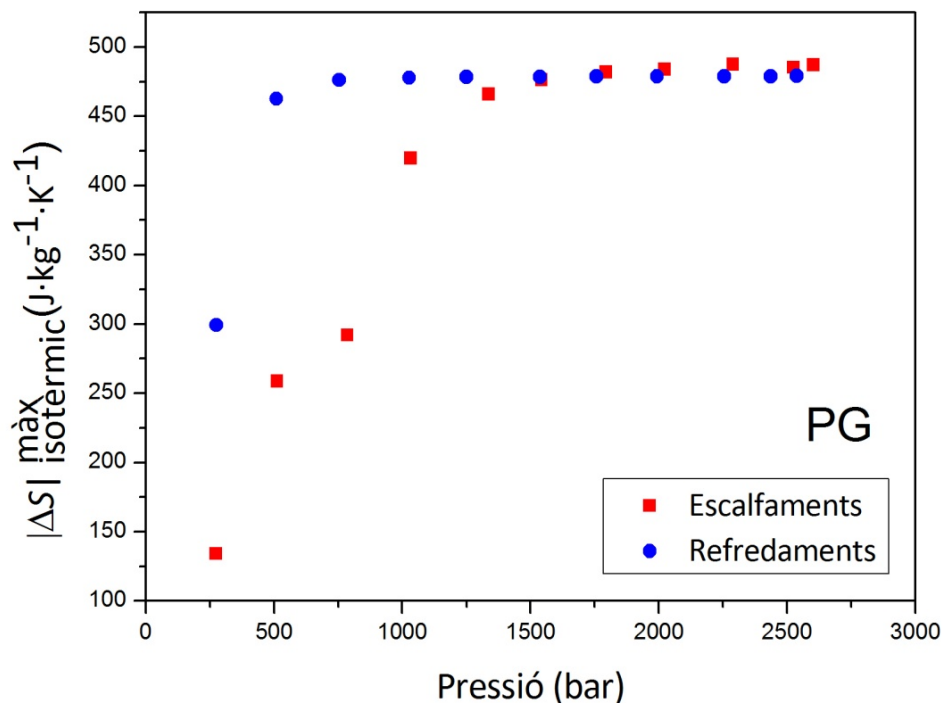


Figura 5.19 Representació dels màxims de l'efecte barocalòric del PG.

5.4.2 RC

A la *Figura 5.20* i a la *Figura 5.21* es mostren els resultats de l'RC o RCP (de l'anglès Refrigerant Capacity o Relative Cooling Power). Aquest concepte fa referència a la capacitat del refrigerant i indica quanta calor es pot transferir des de l'extrem fred cap a l'extrem calent d'un refrigerador que descriu un cicle termodinàmic. Amb els resultats de l'RC podem quantificar l'eficiència dels cicles de refrigeració que obtindríem a partir de la tècnica del BCE.

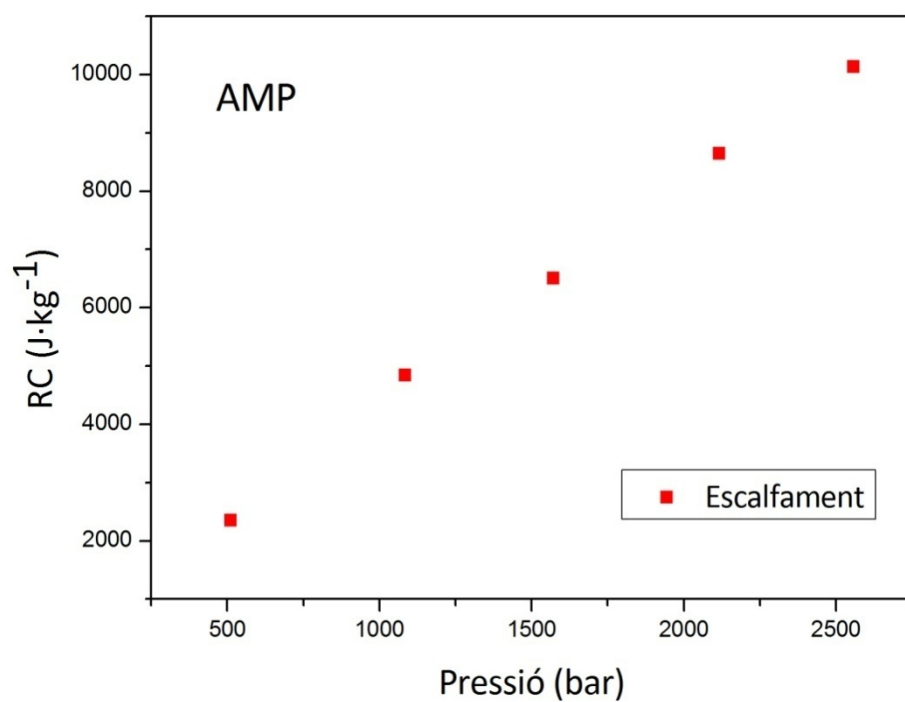


Figura 5.20 L'RC per les diferents pressions de l'AMP.

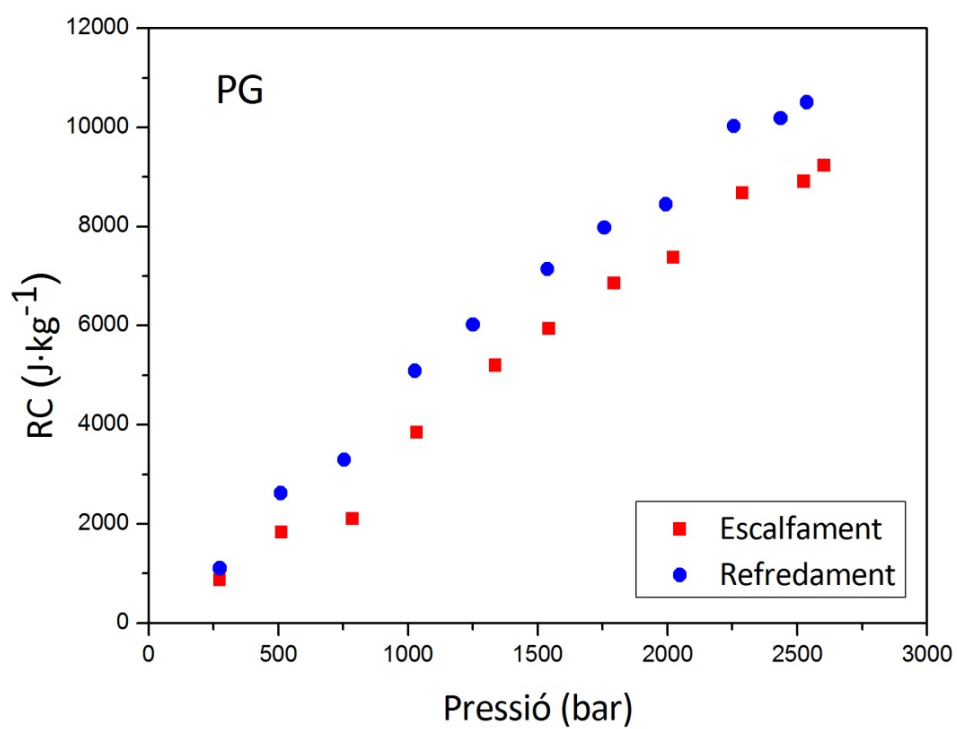


Figura 5.21 L'RC per les diferents pressions del PG.

Per calcular aquesta magnitud (equació 5.1) es fa el producte entre la variació màxima d'entropia isotèrmica que s'ha obtingut en l'efecte barocalòric per a cada pressió, $|\Delta S|_{\text{isotèrmica}}^{\text{màx}}$ i el Full Width at Half Maximum, $FWHM$. Aquest últim terme correspon a l'amplada de la corba del BCE quan ens trobem al valor de variació d'entropia igual a la meitat del valor màxim. Per saber l'amplada restarem les dues temperatures que presenten aquest valor d'entropia, $FWHM = T_2 - T_1$. La Figura 5.22 presenta un dibuix explicatiu.

$$RC = |\Delta S|_{\text{isotèrmica}}^{\text{màx}} \cdot FWHM \quad (\text{equació 5.1})$$

on l' RC presenta aquestes unitats $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$.

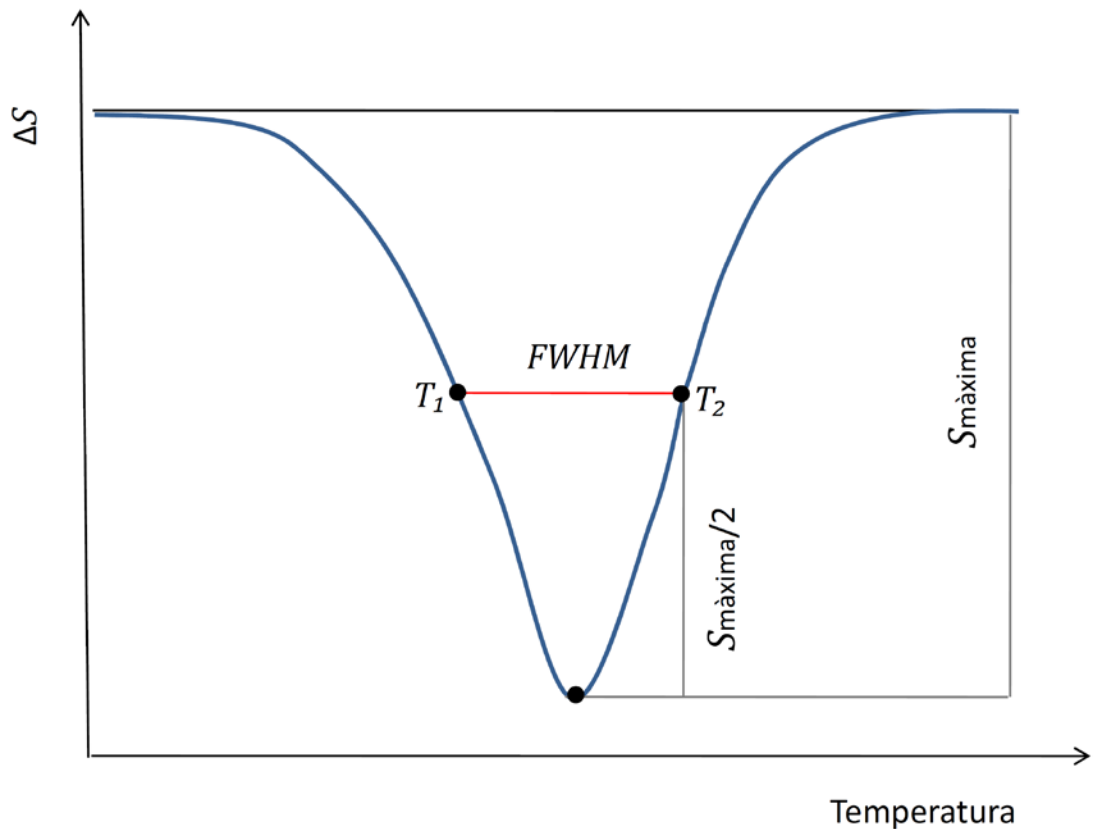


Figura 5.22 Esquema explicatiu dels termes que intervenen en el càlcul de l' RC .

Pel que fa als resultats obtinguts, s'observa que els valors van augmentant de forma bastant lineal a mesura que se li aplica més camp. Aquest fet era d'esperar perquè tant l'amplada de les corbes de l'efecte barocalòric, com les variacions màximes d'entropia depenen de la pressió i creixen quan també ho fa el camp hidrostàtic.

En el PG ja hi ha valors de $|\Delta S|_{isotèrmica}^{màx}$ que són més grans pels refredaments que per escalfaments. La combinació del producte d'aquests valors amb el $FWHM$ dona major també per refredaments que per escalfaments. L'RC dels refredaments de l'AMP no s'han pogut calcular per no poder trobar en la corba de l'efecte barocalòric els dos punts corresponents a la meitat de $\Delta S/2$.

5.4.3 Reversibilitat

La reversibilitat d'un cicle ens indica la possibilitat que té la substància de tornar a l'estat inicial quan se li aplica camp extern.

L'AMP té comportament irreversible com s'ha comentat anteriorment en els diagrames de fase T - p . Perquè hi hagués reversibilitat en aquests diagrames s'hauria de trobar una superposició de temperatures entre escalfament i refredament i ja s'ha vist que no era així. De fet ja s'ha donat la pressió a partir de la qual hi hauria reversibilitat. Quan es va fer tot el procediment per veure la zona de reversibilitat es va corroborar i per això aquest apartat només presenta resultats del PG.

A la la *Figura 5.23* posterior veiem que per calcular l'efecte barocalòric hem considerat tota l'àrea del dibuix perquè fèiem la diferència de la isòbara d'una p qualsevol, $p \neq 0$, a l'escalfament amb la de refredament de $p=0$ kbar. En canvi si volem trobar la zona reversible, aquesta correspon a l'àrea emmarcada de negre. És necessària la reversibilitat perquè en una màquina que treballa de manera cíclica típicament l'aplicació de pressió està associada a un procés d'escalfament i la descompressió està associada a un procés de refredament (veure *Figura 2.8*).

Per tant, una manera d'obtenir la reversibilitat seria restar ara la corba isòbara de $p \neq 0$ que mostra el ΔS de refredament amb la d'escalfament de $p=0$ kbar. Precisament la *Figura 5.24* mostra les corbes de reversibilitat que s'obtenen en fer aquesta resta amb la pressió 0 kbar per cadascuna de les pressions estudiades. A la *Figura 5.24* s'aprecia que pel PG es troba reversibilitat a partir d'1.54 kbar, i que aquesta augmenta amb increments de pressió grans.

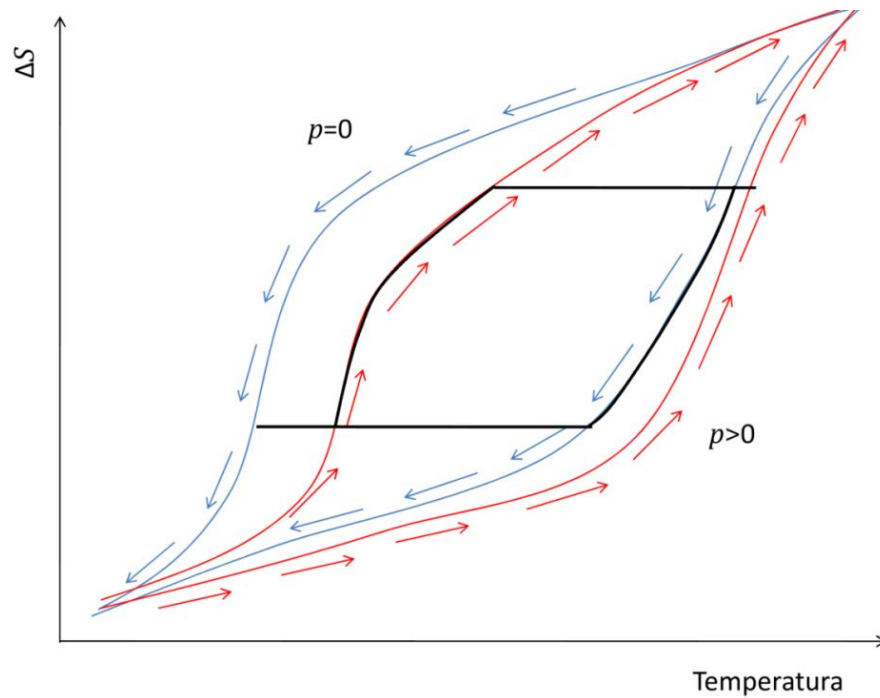


Figura 5.23 Esquema del cicle de reversibilitat, format per dos trams isobàrics i dos isentròpics. La primera isòbara correspon a l'escalfament de la pressió 0 kbar i l'altra és el refredament d'una pressió més gran.

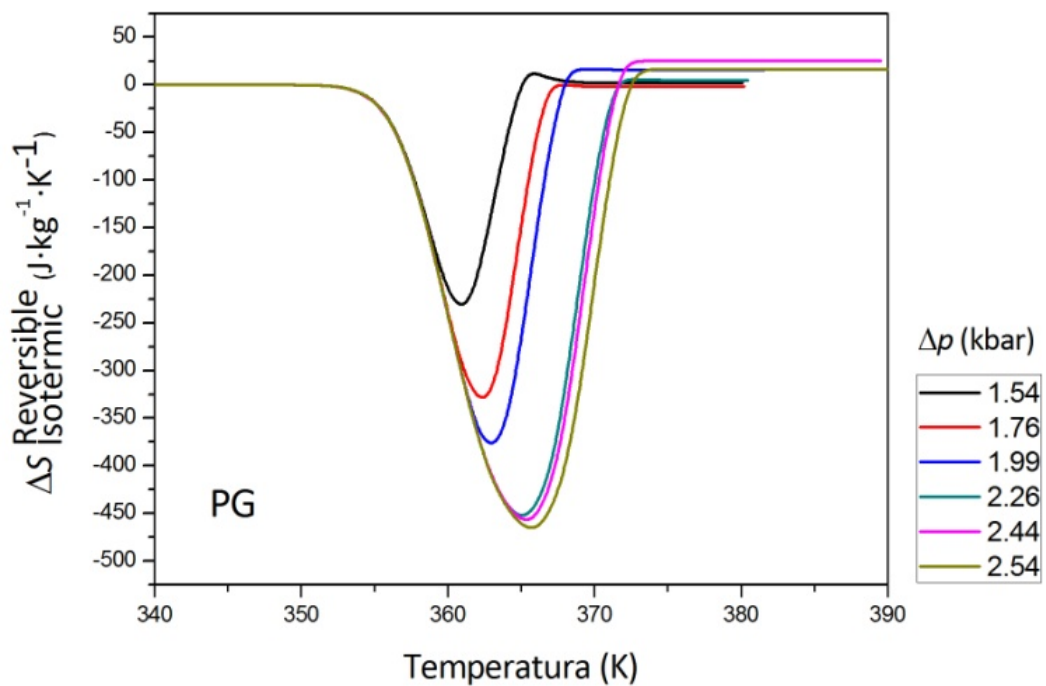


Figura 5.23 Corbes de reversibilitat.

A continuació es mostra una altra manera de trobar les corbes de reversibilitat. Aquest mètode consisteix a trobar l'àrea de solapament entre les corbes d'efecte barocalòric d'escalfament i refredaments d'una mateixa pressió.

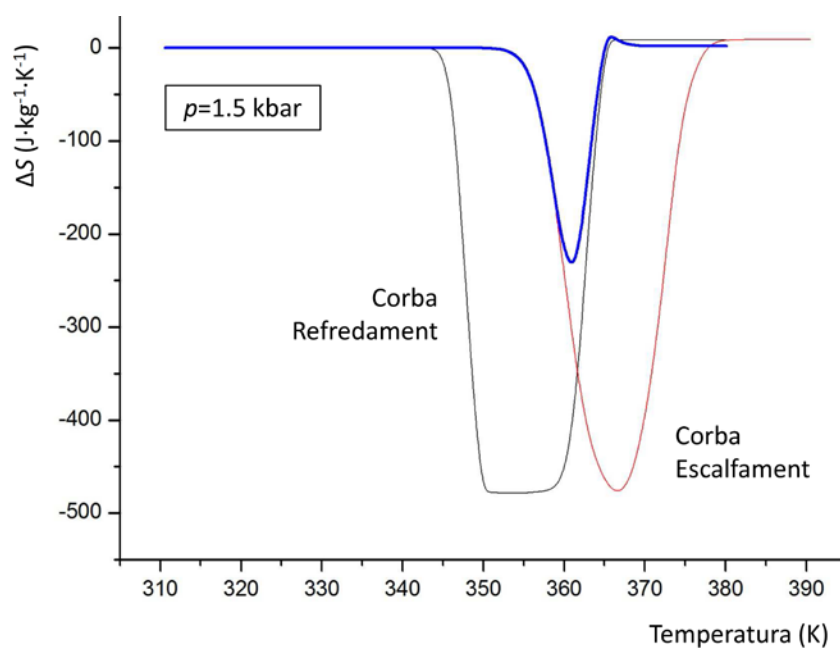


Figura 5.25 Superposició de les corbes de l'efecte barocalòric d'escalfament i refredament del PG per una pressió al voltant de l'1.5 kbar.

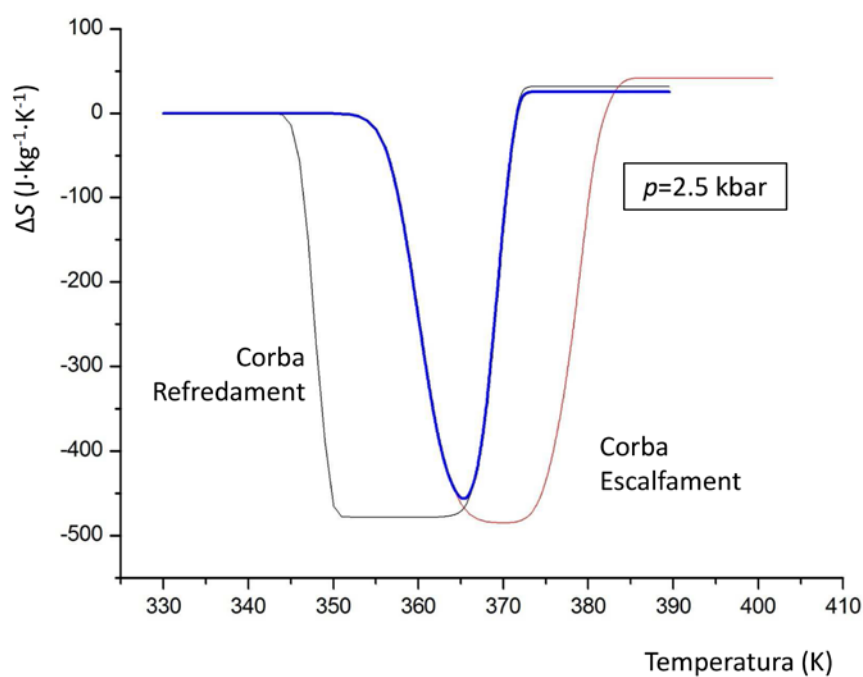


Figura 5.26 Superposició de les corbes de l'efecte barocalòric d'escalfament i refredament del PG per una pressió al voltant del 2.5 kbar.

Aquest Procediment alternatiu corrobora que en augmentar la pressió també ho fa la reversibilitat, sent major l'àrea o zona de reversibilitat, comuna a les dues corbes. Es pot comparar els dos gràfics posteriors i veure que efectivament la zona comuna és més gran per 2.5 kbar que per 1.5 kbar.

Una manera d'aconseguir més reversibilitat seria reduint la histèresi. S'entén com histèresi quan el canvi de fase del material no es produeix a la mateixa temperatura en ambdós sentits. Aquest et ja s'ha observat amb les primeres gràfiques dels resultats amb els diagrames de T - p on es veia que hi havia una separació entre escalfaments i refredaments. És normal que no hi hagi exactitud entre unes i altres però pel cas de l'AMP hi ha massa histèresi i per això no hi ha a la vegada reversibilitat, fent que no es pugui utilitzar en una màquina que treballi cíclicament per a refrigeració.

6. Mescles d'AMP i PG

Aquest estudi es va fer un cop s'estava finalitzant el projecte i es coneixien els resultats de les mostres d'AMP i PG.

Quan es van analitzar els dos materials per separat es va veure que l'AMP presentava valors de canvis d'entalpia d'entropia i d'efecte barocalòric més grans que els del PG però és irreversible ja que presenta molta histèresi. Com a alternativa es va pensar en dopar l'AMP amb diferents tants per cent molars de PG per intentar reduir aquestes pèrdues.

Les següents figures representen mostres de 99% molar d'AMP-1% molar de PG, 98% molar d'AMP-2% molar de PG, 97% molar d'AMP-3% molar de PG, respectivament. Són els termogrames obtinguts pel DSC i un cop més s'ha realitzat la línia de base per aconseguir els valors dels canvis d'entalpia i la temperatura de transició.

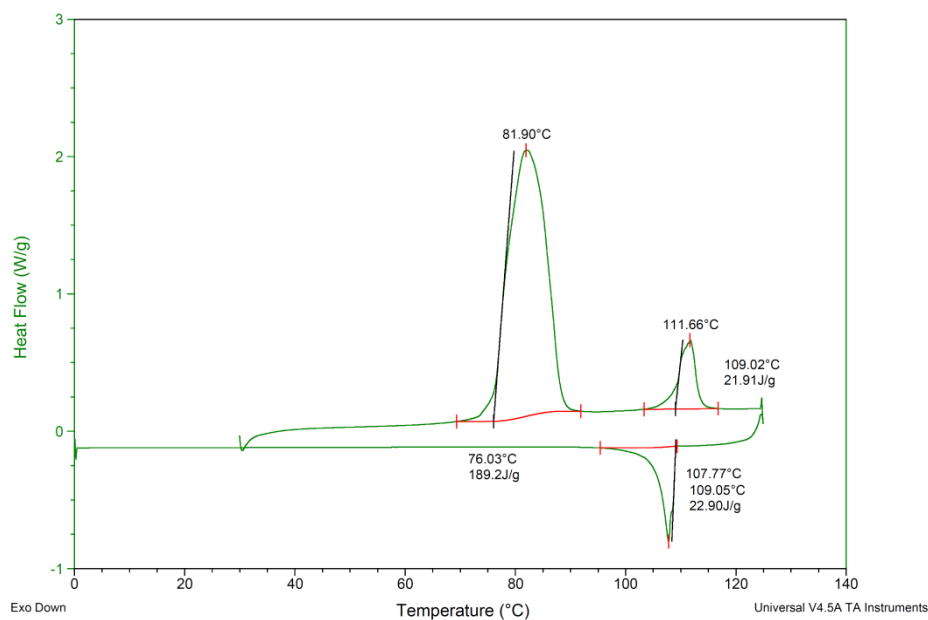


Figura 6.1 Compost amb 99% molar d'AMP i 1% de PG.

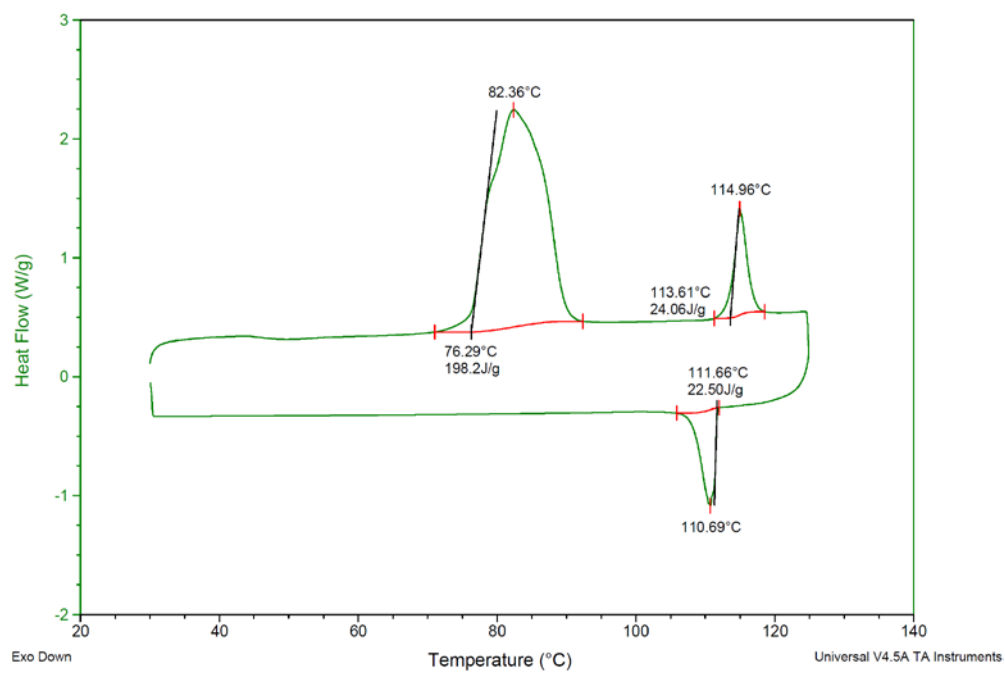


Figura 6.2 Compost amb 98% molar d'AMP i 2% de PG.

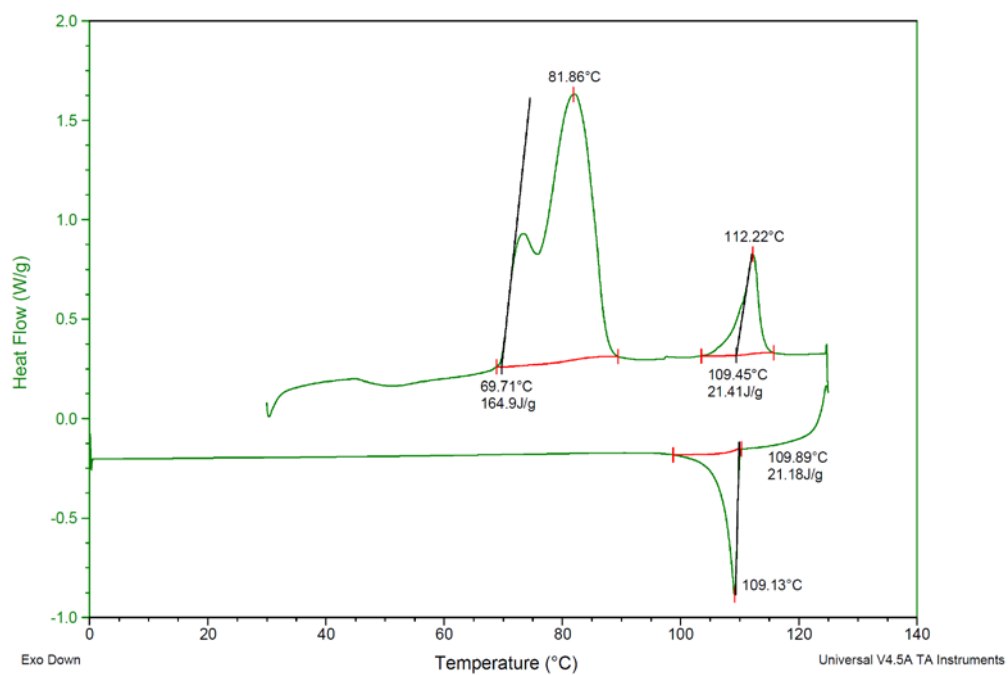


Figura 6.3 Compost amb 97% molar d'AMP i 3% de PG.

Per fer l'estudi dels compostos primer es va fer una prova amb el 2% de PG i 98% d'AMP. S'agafava una mostra d'AMP i segons els grams d'aquesta es feia el càlcul dels grams de PG que li corresponien per aconseguir el tant per cent molar desitjat.

Es va veure que seguia sense aparèixer la transició de plàstic a sòlid cristal·lí. Per estar segurs que no afectava ni s'obtenia millora amb el dopatge es va pensar que s'hauria de fusionar el compost 5 vegades per assegurar-nos que s'havia aconseguit una mostra el més homogènia possible. Amb guants i amb la precaució necessària s'enfocava la proveta que contenia el compost amb el decapador de pintura fins que es liquava tota la mostra. A continuació, es deixava reposar el temps suficient perquè tornés a solidificar i es procedia a una nova fusió, fent el mateix cicle 5 cops.

En les figures anteriors s'observen tres pics ben diferenciats. En el primer pic es veu que a mesura que augmentem el tant per cent molar de PG (es troba més present a la mostra) apareix un doble pic que ens pot fer pensar que tant AMP i PG estan canviant de fase. Els segons pics d'escalfament, la fusió, i el de refredament que passa de líquid a plàstic corresponen només a l'AMP perquè la temperatura de fusió del PG és molt més elevada. Els resultats són més baixos en general comparats amb la mostra íntegra d'AMP. Recordem que pels tres pics els valors dels canvis d'entalpia de l'AMP eren: 224.71 J/g, 25.78 J/g, 26.16 J/g.

El pic corresponent a la transició de sòlid a plàstic té valor inferior a 224.71 J/g en els tres casos com era d'esperar, ja que el dopem amb el PG que té valors inferiors. A més a mesura que augmentem el percentatge molar de PG els valors van disminuint. Pels altres dos pics, també es produeix una disminució dels resultats, ja que només canvia de fase l'AMP i s'està disminuint la quantitat d'aquest a la mostra. Com es veu hi ha diferència amb el valor de la mostra íntegra d'AMP però entre ells el valor és semblant al voltant dels 21-22 J/g. En teoria quan més tant per cent molar de PG hi ha més baixos han de ser els valors però potser en tractar-se de tants per cent tant baixos no s'observa aquest fet.

D'altra banda a la *Figura 6.2*, que correspon al 98% AMP i 2% PG, s'observa que els valors no han disminuït i inclús són mínimament superiors a la mostra de només AMP. Es pensava que l'error podia estar en l'ajust de la línia de base i per aquest motiu es va fer tres cops però els valors no baixaven gaire. De totes maneres es tracta de valors anòmals per algun fet experimental perquè amb les altres composicions molars es comprova i corrobora la tendència a disminuir que han de tenir els valors.

Un cop realitzat l'estudi es veu que se segueix sense aconseguir que l'AMP transformi a la fase completament ordenada al refredar, per tant no es redueix la histèresi. L'experiment no té èxit.

7. Viabilitat

El treball presenta l'efecte barocalòric que tenen l'AMP i PG, derivats del neopentà. Com s'ha dit en la introducció dels efectes calòrics, l'estudi d'aquests materials que presenten l'efecte gegant és interessant. El motiu d'interès d'aquesta investigació es deu que pels valors obtinguts dels canvis d'entropia isotèrmics es podria pensar en una nova tecnologia de refrigeració en estat sòlid, la qual fos més viable o avantatjosa mediambientalment, socialment, econòmicament..

En aquesta tecnologia de la refrigeració hi ha precedents que consisteixen en l'expansió de gasos, amb la qual cosa és convenient fer un estudi de les característiques d'aquesta nova alternativa que representen una millora respecte al procediment més utilitzat fins avui.

És complicat comparar-les directament però de la refrigeració barocalòrica en comparació amb les màquines refrigerants d'evaporació directa podem dir:

- Es tracta d'una tecnologia 'verda' sense ús de refrigerants convencionals
- Tecnologia sense soroll, el que és un avantatge per aplicacions mèdiques
- Major eficiència energètica perquè es poden arribar a aconseguir cicles termodinàmics molt pròxims als de Carnot si hi ha reversibilitat en el BCE
- Baixos costos de manteniment
- Temps de posada en marxa més ràpid

D'altra banda encara hi ha alguns inconvenients com són trobar nous materials que presentin efecte barocalòric gegant i estudiar-los i comparar-los per trobar els més òptims, amb valors d'eficiència que en algun moment es puguin arribar a comparar amb els valors obtinguts pels procediments de compressió de gasos.

7.1 Impacte Social

En l'actualitat se'ns fa difícil concebre una societat falta de sistemes eficaços de refrigeració. La vida quotidiana depèn en gran mesura de la possibilitat d'aconseguir temperatures que estiguin per sota de les ambientals. No obstant això, processos que avui ens semblen naturals, com la

conservació d'aliments en frigorífics, resultaven impensables no fa tant temps. A l'actualitat tothom disposa a casa seva de sistemes de refrigeració, aires condicionats, per combatre les altes temperatures .

El mercat de la tecnologia de refrigeració està estretament relacionat amb la producció i venda de begudes i aliments, el procés industrial, la indústria química i farmacèutica, sector automotriu...

Veient l'alta afectació d'aquesta tecnologia sobre la societat i en moltes de les seves activitats diàries, és lògic buscar millores o alternatives amb noves tecnologies.

D'altra banda, el desenvolupament d'un nou sistema de refrigeració seria positiu pel nivell cultural i científic de la societat i s'obririen noves possibilitats d'estudi i investigació. La recerca sobre qualsevol matèria aporta nous coneixements i si a més s'obtenen bons resultats, llavors es pot aprofundir i posar més èmfasi en la recerca i inclús aconseguir forta rendibilitat econòmica. A l'actualitat, que els recursos destinats a la recerca són menys és bo que surtin projectes i idees noves sobre les quals investigar que siguin rendibles i així donar llocs de treball a científics, personal de laboratori...

7.2 Viabilitat ambiental

Quan es presentaven els efectes calòrics es va comentar que durant molt de temps els clorofluorocarbonats (CFC) han estat utilitzats com a refrigerants però que tot i no ser químicament tòxics, a l'estratosfera resultaven nocius i afectaven negativament a la capa d'ozó. Per aquest motiu es va reduir el seu ús.

Com a substitutius dels CFC es van començar a emprar hidrofluorocarbonis (HFC). Aquests, si bé no afecten la capa d'ozó, en presentar una gran capacitat d'absorció de radiació de llarga longitud d'ona, contribueixen de forma notable a aquest efecte hivernacle. Malgrat que els HFC representen un petit percentatge dels gasos emesos d'efecte hivernacle, la seva acumulació pot ser important per al canvi climàtic, ja que el seu impacte és molt major que el del diòxid de carboni (tenen un potencial d'escalfament global de 1000 a 3000 vegades més gran que el del CO₂) [34].

Perquè ens fem una idea de l'impacte per l'any 2010 el nivell d'emissions d'HFC equivalia a unes 66 Mtonelades de CO₂, el qual representa un increment del 62% respecte del valor de 1995.

D'aquesta quantitat el 43% representa a emissions provocades de sistemes de refrigeració i aires condicionats [35].

Llavors la pregunta seria: Què passarà quan sigui necessari reduir també les emissions dels HFC's?

Aquí és on entren en joc els efectes calòrics gegants amb substàncies verdes, i procediments que contaminin menys que els gasos utilitzats fins ara.

Amb aquesta informació es pot concloure que amb els nous sistemes evitariem l'impacte negatiu i nociu amb el medi ambient, o almenys es podria reduir. Parlant específicament de l'impacte del nostre procediment experimental, a l'hora de preparar mostres i fer l'anàlisi, tenim que treballem amb mostres que no són significativament contaminants. No són perilloses ni per a les persones que les han de manipular i treballar amb elles (si bé s'han de seguir unes pautes de procediment, com a tota activitat de laboratori).

Com es treballa en estat sòlid no surt material a l'atmosfera i no hi ha tanta pèrdua de material com si fos un gas. De totes maneres no té gaire importància pel que fa a la contaminació perquè en cas que hi haguessin fuites ja s'ha dit que són substàncies ecològiques. A més es pot fer una millor gestió dels residus degut a l'estat sòlid del material refrigerant.

7.3 Viabilitat econòmica-financera

El calorímetre DTA a alta pressió no es comercialitza perquè per les seves característiques i funcionalitat queda reduït al camp de la ciència i la investigació. De manera que si es volgués comercialitzar el DTA, els principals interessats serien departaments de física, química i materials d'universitats i altres laboratoris. Per crear una tecnologia que s'encarregués de tot el procés de disseny i producció de calorímetres DTA s'hauria d'augmentar la demanda perquè mentre no sigui rendible econòmicament, hi ha poques possibilitats que una empresa exploti aquest mercat.

Donat que el DTA no es troba fàcilment i no es pot comprar tot el conjunt, s'ha dissenyat com un assemblatge d'instruments i productes. Alguns dels elements amb els quals compta són propis, fets manualment, altres més complexes són de compra.

Pel que fa a l'equip utilitzat en aquest projecte, és propietat del departament de Física Nuclear de l'E.T.S.E.I.B). Disposen d'aquest calorímetre des de fa més de 20 anys, amb la qual cosa segurament ja està amortitzat i s'ha recuperat la inversió. En 20 anys s'han fet moltes proves, i investigacions de les quals moltes han donat resultats beneficiosos que s'han pogut publicar a

revistes. La realització d'articles a partir d'experiments fets amb aquest equip ja es pot considerar una bona amortització per la remuneració econòmica que es pugui rebre i pel reconeixement del personal que ha participat en aquella investigació.

Aquest estudi no deixa de ser una prova més de l'àmbit dels efectes calòrics que estan estudiant des de fa temps i continuaran aprofundint encara més pròximament, amb la qual cosa, d'una manera o altra, també contribueix al finançament i amortització.

A continuació, per quantificar els costos i donar xifres, es presenten els elements per separat del DTA amb la seva viabilitat econòmica, especificant preu d'adquisició i l'amortització que se'ls ha donat. Cal aclarir que s'han agafat preus d'un pressupost que es va fer l'any 1996 [36]. Com es tracta d'equips poc comercialitzats ha estat difícil trobar més referències de preus, amb la qual cosa s'ha optat per corregir els preus de fa gairebé 20 anys aplicant l'IPC [37] i posar-los en concordança amb la actualitat per aconseguir valors més reals.

Per fer els càlculs d'amortització s'han fet un seguit d'hipòtesis i aproximacions. S'ha suposat que l'aparell aguantarà uns 10 anys més, amb una vida útil total d'uns 30 anys. D'altra banda es considera que l'instrument s'utilitza 10 hores setmanals de promig i s'han restat 6 setmanes de vacances a l'any. Per calcular l'amortització d'aquest projecte es tindran en compte dos mesos, 4 setmanes corresponents als mesos d'Octubre i Novembre.

Equip de pressió

| Element | Unitats | Preu/unitat (€/unitat) | Cost (€) |
|-----------------------|---------|---------------------------|----------|
| Bomba | 1 | 4796.22 | 4796.22 |
| Vàlvules regulables | 5 | 508.79 | 2543.97 |
| Unions en creu | 3 | 188.76 | 566.28 |
| Fluid:silicona | 1 | 84 | 84 |
| Sensor d'alta pressió | 1 | 1801.80 | 1801.80 |
| Pistó de Bridgman | | | 797.76 |
| 1. Anell elàstic | 25 | 4.55 | 113.90 |
| 2. Arandela rígida | 2 | 1.72 | 3.44 |
| 3. Rosca | 2 | 2.15 | 4.30 |
| 4. Capil·lar | 2 | 149.30 | 298.6 |
| 5. Unions en creu | 2 | 188.76 | 377.52 |
| | | | 10590.03 |

Taula 7.1 Costos dels elements de l'equip de pressió.

Equip tèrmic

| Element | Unitats | Preu/unitat (€/unitat) | Cost (€) |
|---------------|---------|------------------------|----------|
| Controlador | 1 | 2917.2 | 2917.2 |
| Sonda Pt-100 | 1 | 53.20 | 53.20 |
| Termoparells | 3 | 61.32 | 183.96 |
| Multímetre | 1 | 1784.64 | 1784.64 |
| Termo pel gel | 1 | 7 | 7 |
| | | | 4946 |

*Taula 7.2 Costos dels elements de l'equip tèrmic.***Unitat Central**

| Element | Unitats | Preu/unitat (€/unitat) | Cost (€) |
|--------------------------|---------|------------------------|----------|
| Bloc Calorimètric | 1 | 205.06 | 205.06 |
| Mecanitzat del bloc | 1 | 36.90 | 36.90 |
| Cel·la | | | 251.20 |
| 1. Cilindre Flexible | 6 | 5.58 | 33.46 |
| 2. Funda del termoparell | 6 | 9.70 | 58.2 |
| 3. Unió del termoparell | 6 | 7.29 | 43.76 |
| 4. Cap cònic | 6 | 10.30 | 61.78 |
| 5. Tap del cap | 6 | 9 | 54 |
| | | | 493.16 |

Taula 7.3 Costos de la unitat central.

En les anteriors taules s'han diferenciat tres parts de tot el calorímetre. La primera taula mostra el desglossament dels elements del sistema de pressió que inclou totes les peces i instruments necessaris per obtenir la pressió desitjada al DTA. Després es troba l'equip tèrmic amb la sonda, termoparells, multímetre.. que són necessaris per fer el seguiment de la temperatura. La tercera taula correspon a la unitat central que consta del bloc calorimètric i de la cel·la.

De tots aquests preus cal fer una altra observació a més de l'ús de l'IPC. La bomba de l'aparell utilitzat va ser fabricada fa anys per una empresa d'Estats Units, High Pressure Equipment CO, de Pennsilvània. No ha estat possible trobar preus d'aquest model específic i s'ha agafat el preu d'una altra bomba que es troba en altres DTA de l'empresa SITEC. Per fer l'estudi en alguns casos s'han agafat preus orientatius perquè no s'han trobat els models específics.

| | COSTOS TOTALS (€) |
|------------------|-------------------|
| EQUIP DE PRESSIÓ | 10590.03 |
| EQUIP TÈRMIC | 4946 |
| UNITAT CENTRAL | 493.16 |
| | 16029.19 |

Taula 7.4 Costos totals del DTA.

Un cop tenim el cost total de l'aparell s'ha calculat l'amortització d'aquest i el que s'ha recuperat de la inversió inicial només amb aquest projecte.

La vida útil hem dit que quedaria d'uns 30 anys que si passem a hores (tenint en compte que hem restat 6 setmanes de vacances de les 52 que té un any) dona 13800 hores. Quan dividim el preu total entre aquestes hores obtenim l'amortització d'una hora d'ús de la maquinària. Per últim per veure el que hem amortitzat o recuperat es multiplica per les hores totals d'ús.

| Costos (€) | Amortització (€/h) | Utilització (h) | Recuperació (€) |
|------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 16029.19 | 1.16 | 80 | 92.8 |

Taula 7.5 Amortització i recuperació del DTA.

A partir d'aquestes dades es pot dir que es necessiten 165 projectes com aquest per recuperar la inversió inicial del DTA

D'altra banda també podem fer uns càlculs sobre els costos del DSC. Ha estat impossible d'aconseguir els preus del catàleg de TA Instruments per cap calorímetre per tenir una referència. Les dades sobre el preu que s'han trobat corresponen a una publicació de la Universitat de Georgia [38] on s'indica els equipaments dels quals disposen, indicant any de compra i preu. Van adquirir el nostre mateix model, el DSC Q100, l'any 2002 per 30000 euros. D'altra banda, per comparar i aconseguir dades més fiables, s'ha trobat un anunci de venda del mateix model de segona mà d'aquest mateix octubre, on es pot comprar per 15000 dòlars (13857 euros). Amb

aquestes dades sembla raonable que el preu original fos de 30000 euros i que 13 anys més tard es pugui trobar, ja utilitzat, a la meitat de preu.

El DSC s'utilitza més que el DTA, de fet està en funcionament gairebé tot el dia. S'estima que 6 hores diàries i un total de 30 hores setmanals. Es considera que té una vida útil de 30 anys, com el DTA i també s'han tingut en compte 6 setmanes de vacances. Per calcular les hores d'utilització s'han considerat dos mesos, Octubre i Novembre.

| Costos (€) | Amortització (€/h) | Utilització (h) | Recuperació (€) |
|------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 17626.10 | 1.277 | 240 | 306.54 |

Taula 7.6 Amortització i recuperació del DSC.

8. Conclusions

L'objectiu d'aquest projecte era mesurar l'efecte barocalòric de les dues mostres d'AMP i PG. Per això ha estat necessari fer ús de la calorimetria sota pressió, en especial de l'anàlisi diferencial tèrmic, DTA.

Un cop fet l'estudi s'ha vist que ambdues mostres, AMP i PG presenten efecte calòric gegant arribant fins a $487.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ per una pressió de 2.29 kbar en l'escalfament del PG i per l'AMP de $646 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 2.56 kbar. Els dos materials presenten valors favorables quant a valors de l'efecte barocalòric podent-se comparar amb altres mesures d'estudis previs [39][1]. Els efectes calòrics s'han vist lleugerament superiors en les etapes d'escalfament enfront dels refredaments per les dues mostres i clarament l'AMP presenta efecte barocalòric major que el PG.

L'efecte barocalòric comença a tendir a un cert valor a partir de determinades pressions, és a dir, que quan se li aplica un camp hidrostàtic determinat, a partir d'aquest, el canvi d'entropia màxim isotèrmic es mostra constant encara que es vagi augmentant més la pressió. Això és degut a que la transformació de la mostra es completa perquè la temperatura d'inici de transició de la mostra sotmesa a una $p \neq 0$ és com a mínim igual o superior a la temperatura final de la transició amb la p de referència ($p=0$ kbar en tots els casos menys pels refredaments de l'AMP que era 0.46 kbar). En els refredaments, per les dues mostres, a partir de baixes pressions ja s'obté el mateix efecte barocalòric. En canvi, en els escalfaments, l'efecte barocalòric va augmentant a mesura que es va aplicant més camp hidrostàtic fins que a partir de l'1.5 kbar l'efecte barocalòric comença a no dependre de la pressió hidrostàtica que se li aplica.

A més de l'efecte barocalòric s'han pogut observar altres aspectes del comportament de les mostres en aplicar el camp hidrostàtic.

Amb els diagrames de fases s'ha corroborat que les mostres eren convencionals, ja que la temperatura de transició augmentava en incrementar la pressió, desplaçant les corbes cap a la dreta amb un eix d'abscisses de temperatura. Per tant, són mostres que en aplicar camp, augmenten la seva temperatura de transició i pel contrari la variació de l'entropia en condicions isotèrmiques és negativa. Els valors de l'increment de volum que s'han obtingut en valor absolut han estat: $37.3 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$ per l'escalfament de l'AMP, $37.1 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$ per l'escalfament de PG i $43 \frac{\text{cm}^3}{\text{kg}}$ pel refredament d'aquesta mateixa mostra. Els canvis de volum obtinguts experimentalment en els refredaments són majors que durant els escalfaments, tot i que teòricament haurien de ser iguals

o valors molt similars. També destacar que no s'ha calculat el canvi de volum pels refredaments d'AMP per no disposar-se de la mesura d'entropia proporcionada pel DSC. No s'arriba a produir la transició entre fases sòlides durant el refredament.

Una altra deducció que es pot extreure és que l'AMP té massa histèresi. Interessen histèresis mínimes per afavorir el rendiment del cicle. Una histèresi gran significa un cicle amb una àrea gran que a la vegada representa moltes pèrdues. Com l'AMP té tanta histèresi, les corbes de l'efecte barocalòric d'escalfament i refredament per a una mateixa pressió no s'arriben a solapar. D'aquí també s'ha conclòs que es tracta d'un efecte barocalòric no reversible, per cap pressió s'ha diferenciat una zona de reversibilitat. S'ha calculat que el camp mínim que s'hauria d'aplicar per aconseguir reversibilitat seria de 6.19 kbar.

Pel cas del PG es presenta zona de reversibilitat en aplicar un camp hidrostàtic a partir d'1.54 kbar dins del rang de pressions estudiat. En augmentar la pressió s'ha anat obtenint major reversibilitat.

Tot i que com s'ha dit les dues mostres presenten valors favorables per pensar que en un futur poden ser utilitzades en sistemes de refrigeració, el PG és la millor opció. Tot i que aquest té una temperatura de transició major que l'AMP i valors lleugerament inferiors de l'efecte barocalòric, surt guanyant enfront de l'AMP que presenta molta histèresi i té comportament no reversible.

9. Bibliografia

- [1] X. MOYA, S. KAR-NARAYAN, N. D. MATHUR. *Caloric materials near ferroic phase transitions*. Nature Materials **13**, Pàgs. 439-450 (2014).
- [2] LL. MAÑOSA, D. GONZÁLEZ-ALONSO, A. PLANES, E. BONNOT, M. BARRIO, J.LL. TAMARIT, S. AKSOY, M. ACET. *Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy*. Letters, Nature Materials **9**, Pàgs. 478-481 (2010).
- [3] S. YUCE, M. BARRIO, B. EMRE, E. STERN, A. PLANES. *Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype Gd₅Si₂Ge₂*. Applied Physics Letters **101**, 071906 (2012).
- [4] A.L. DE LAVOISIER. *Tratado elemental de química*. Critica 580 pàgs. Espanya (2007).
- [5] Y.V.C. RAO. *Chemical Engineering Thermodynamics*. Universities Press Pàgs. 158-159 India (2004).
- [6] R.CLAUSIUS. *Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheoriein*. Annalen der Physik und Chemie **93**, Pàgs. 481–506 Alemanya (1854).
- [7] R.CLAUSIUS. *On a Modified Form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat*. Philos. Mag. 4 12 **77**, Pàgs. 81–98 Anglaterra (1856).
- [8] J.A. CUESTA. *La entropía como creadora de orden*. Revista española de física **20**, Pàgs. 13-19 (2006).
- [9] L. NAVARRO, E. PÉREZ. *Principio de Boltzmann y primeras ideas cuánticas en Einstein*. DYNAMIS. Acta Hispanica ad Medicinae Scientiarumque Historiam Illustrandam **22**, Pàgs. 377-410 (2002).
- [10] F.W. INMAN, CARL E. MILLER. *The measurement of e/k in the Introductory Physics Laboratory*. American Journal of Physics **41**, Pàgs 349-351 (1973).

[11] SECRETARÍA DEL OZONO. PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE. *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la Capa de Ozono*. UNON 503 Pàgs. Kenia (2006).

[12] <http://ozone.unep.org/en/treaties-and-decisions/montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer>

[13] NACIONES UNIDAS. *Protocolo de kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático (1998)*.

[14] www.eoearth.org/article/Kyoto_Protocol

[15] X. MOYA. *Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tipus Heusler*. Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria. Universitat de Barcelona Pàgs. 226-228 (2008).

[16] V.K.PECHARSKY, K.A.GSCHNEIDNER, *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity*. Journal of Applied Physics **86**, Pàgs. 565–575 (1999).

[17] T. KRENKE, E. DUMAN, M. ACET, E. F. WASSERMANN, X. MOYA, LL. MAÑOSA, A. PLANES. *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloy*. Nature Materials **4**, Pàgs. 450 – 454 (2005).

[18] R. FAYZULLIN, V. BUCHELNIOV, M. DROBOSYUK, A. MASHIROV, A. KAMANTSEV, B. HERNANDO, M. ZHUKOV, V. KOLEDIOV, V. G. SHAVROV. *Direct and Inverse Magnetocaloric Effect in $Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}$ Multifunctional Heusler Alloy*. Solid State Phenomena **233-234**, Pàgs. 183-186 (2015).

[19] A. PLANES, LL. MAÑOSA, M. ACET, *Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys*. Journal of Physics Condensed Matter **21**, 233201 (2009).

[20] K. A. GSCHNEIDNER, V. K. PECHARSKY. *Active magnetic refrigerants based on Gd-Si-Ge material and refrigeration apparatus and process*. Iowa State University Research Foundation, Inc. (1996). <http://www.osti.gov/scitech/biblio/644391>

[21] L.G. DE MEDEIROS, N.A DE OLIVEIRA, A. TROPER. *Barocaloric and magnetocaloric effects in $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$* . Journal of Applied Physics **103**, 113909 (2008).

- [22] G. JAEGER. *The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution*. Archive for History of Exact Sciences **53**, Pàgs. 51-81 (1998).
- [23] S. VELASCO, C. FERNÁNDEZ-PINEDA. *Sobre la obtención de la ecuación de Clapeyron-Clausius*. Revista española de física **22**, Pàgs 37-46 (2008).
- [24] J. AGUILAR. *Estudio termodinámico de los cambios de fase de segundo orden*, Anales de la Universidad de Murcia vol. XVIII, Núm. 3-4, ISSN electrònic: 2171-7664.
- [25] Y. MNYUKH. *Ferromagnetic state and phase transitions* (2011).
<http://arxiv.org/abs/1106.3795>
- [26] S. SURIÑACH, M. BARÓ, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. T. CLAVAGUERA-MORA. *La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio **31** Pàgs. 11-17 (1992).
- [27] P. LLOVERAS. Universitat Politècnica de Catalunya. No publicat.
- [28] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10041#section=Top>.
- [29] J.LL. TAMARIT, B. LEGENDRE, J.M. BUSINE. *Thermodynamic Study of some Neopentane Derivated by Thermobarometric Analysis*. Molecular Crystals and Liquid Crystals **250**, Pàgs 347-358 (1994).
- [30] L.J. TOTH. *Refractory materials A series of monographs* Academy press **6**, Pàgs. 68-71 (1978).
- [31] C.N.R RAO, J. GOPALAKRISHNAN. *New directions in solid state chemistr*. Cambridge University Press 2nd edition Pàgs.207-209 Anglaterra (1997).
- [32] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1477.html>.
- [33] http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/a9754pis.pdf.
- [34] <http://www.geosc.com/Products/Trimet-TME?Division=Paints+%26+Coatings>.
- [35] <http://www.acrlatinoamerica.com/20080910639/articulos/refrigeracion-comercial-e-industrial/refrigeracion-magnetica-a-temperatura-ambiente.html>

[36] J. MARTÍN. *Diseño de un analizador térmico diferencial de alta presión*. Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona. Projecte Final de Carrera, Memòria 1, Pàgs. 217-226 (1996).

[37] <http://www.invertirenbolsa.info/historico-ipc-espana/datos-historicos-del-ipc-en-espana.htm>

[38] <http://cosm.georgiasouthern.edu/chemistry/about/major-equipment/>

[39] P. Lloveras, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J.-Ll. Tamarit, S. Crossley, W. Li, V. Pomjakushin, A. Planes, Ll. Mañosa, N.D. Mathur, X. Moya. *Giant barocaloric effects at low pressure in ferrielectric ammonium sulphate*. *Nature Comunicaton. Nature Communications* 6, Pàgs. 1-6. (2015).

Bibliografia Complementària

M. W. ZEMANSKY, R.H. DITTMAN. *Calor y termodinámica*. McGraw-Hill Madrid 584 pàgs. (1985).

H. B. CALLEN. *Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*. Alfa Centauro Madrid 368 pàgs. (1985).

Y. LIU, J. WEI, P.E. JANOLIN¹, I.C. INFANTE, X. LOU, B.DKHIL. *Giant room-temperature barocaloric effect and pressure-mediated electrocaloric effect in BaTiO₃ single crystal*. *Applied Physics Letters* 104, 162904 (2014).

W. HEMMINGER, G. HÖHNE. *Calorimetry. Fundamentals and Practice*. Verlag Chemie Weinheim Florida (1984).

APÈNDIX

A.1 Taula de resultats

| ESCALFAMENTS | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------|
| Pressió (kbar) | Temperatura (K) | Δ Entalpia (J/g) | Δ Entropia (J/(kg·K)) | BCE _{màxim} (J/(kg·K)) | RC (J/K) |
| 0 | 355.4 | | | | |
| 0.27 | 357.9 | 183.54 | 497.04 | 133.99 | 862.09 |
| 0.51 | 359.9 | 179.59 | 486.67 | 258.55 | 1829.26 |
| 0.79 | 360.7 | 185.94 | 503.87 | 291.89 | 2097.73 |
| 1.03 | 364.1 | 188.42 | 501.10 | 419.69 | 3843.43 |
| 1.34 | 366.9 | 186.82 | 494.70 | 465.86 | 5197.63 |
| 1.54 | 368.2 | 187.44 | 494.13 | 476.08 | 5937.67 |
| 1.79 | 370.1 | 194.41 | 509.32 | 481.71 | 6854.89 |
| 2.02 | 371.1 | 200.19 | 527.21 | 483.79 | 7374.18 |
| 2.29 | 373.9 | 197.74 | 517.38 | 487.32 | 8672.86 |
| 2.53 | 374.2 | 204.39 | 526.55 | 485.12 | 8907.92 |
| 2.60 | 375.3 | 209.40 | 542.00 | 486.90 | 9226.15 |

Taula A1. Resultats de pressió, temperatura de transició, entalpia i entropia calibrades, $S_{màxima}$ i RC durant els escalfaments del PG.

| REFREDAMENTS | | | | | |
|----------------|-----------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------|
| Pressió (kbar) | Temperatura (K) | Δ Entalpia (J/g) | Δ Entropia (J/(kg·K)) | BCE _{màxim} (J/(kg·K)) | RC (J/K) |
| 0.01 | 349.8 | | | | |
| 0.27 | 352.1 | 169.77 | 493.99 | 299.14 | 1104.77 |
| 0.51 | 355.4 | 167.40 | 483.47 | 462.74 | 2624.16 |
| 0.75 | 356.4 | 167.60 | 481.44 | 476.21 | 3296.57 |
| 1.03 | 360.6 | 170.19 | 481.08 | 477.81 | 5087.78 |
| 1.25 | 362.7 | 169.99 | 477.44 | 478.54 | 6023.90 |
| 1.54 | 365 | 174.14 | 487.41 | 478.38 | 7144.62 |
| 1.76 | 366.6 | 173.027 | 483.49 | 478.75 | 7975.36 |
| 1.99 | 367.8 | 177.27 | 500.94 | 478.75 | 8445.47 |
| 2.26 | 371.1 | 177.35 | 489.85 | 478.76 | 10026.74 |
| 2.44 | 371.6 | 184.74 | 510.26 | 478.75 | 10183.95 |
| 2.54 | 372.3 | 180.21 | 501.69 | 479.10 | 10509.62 |

Taula A2. Resultats de pressió, temperatura de transició, entalpia i entropia calibrades, $S_{màxima}$ i RC durant els refredaments del PG.

| ESCALFAMENTS | | | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------|
| Pressió (kbar) | Temperatura (K) | Δ Entalpia (J/g) | Δ Entropia (J/(kg·K)) | BCE _{màxim} (J/(kg·K)) | RC (J/K) |
| 0.01 | 351.4 | 227.70 | 646.81 | | |
| 0.51 | 354.3 | 227.42 | 645.92 | 332.80 | 2355.13 |
| 1.09 | 358.2 | 223.33 | 594.18 | 538.18 | 4840.76 |
| 1.57 | 361 | 231.46 | 645.56 | 605.79 | 6500.62 |
| 2.12 | 363.9 | 233.49 | 645.71 | 640.64 | 8646.02 |
| 2.56 | 366.4 | 237.81 | 654.66 | 645.99 | 10138.33 |

Taula A3. Resultats de pressió, temperatura de transició, entalpia i entropia calibrades, $S_{màxima}$ i RC durant els escalfaments de l'AMP.

| REFREDAMENTS | | | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------|
| Pressió (kbar) | Temperatura (K) | Δ Entalpia (J/g) | Δ Entropia (J/(kg·K)) | BCE _{màxim} (J/(kg·K)) | RC (J/K) |
| 0.46 | 302 | 230.42 | 618.38 | | |
| 1.01 | 305.5 | 225.99 | 390.67 | 618.28 | |
| 1.50 | 312.3 | 233.95 | 257.73 | 619.03 | |
| 1.98 | 314.7 | 235.62 | 234.12 | 618.41 | |
| 2.36 | 318 | 239.63 | 214.50 | 618.38 | |

Taula A4. Resultats de pressió, temperatura de transició, entalpia i entropia calibrades, $S_{màxima}$ i RC durant els Refredaments de l'AMP.

A.2 Línies de base

A continuació es presenten les línies de base agafades per integrar cada pic. Les corbes d'integracions es mostren en color negre i les línies de base en vermell. L'eix d'ordenades és el senyal resultant de la integració amb el Calato (V_{diff} en mV) i l'eix d'abscisses és la temperatura en Kelvin.

Les corbes de l'AMP per a cada pressió van ser escalades de diferent manera per poder ser tractades amb el Calato. El software presentava error depenent de la magnitud de les dades, per això es van dividir per diversos factors de 10. Aquest últim fet no té importància perquè l'únic objectiu d'aquestes figures és mostrar les línies de base, les figures amb les dades numèriques ja s'han mostrat a l'apartat de resultats.

AMP

Escalfaments

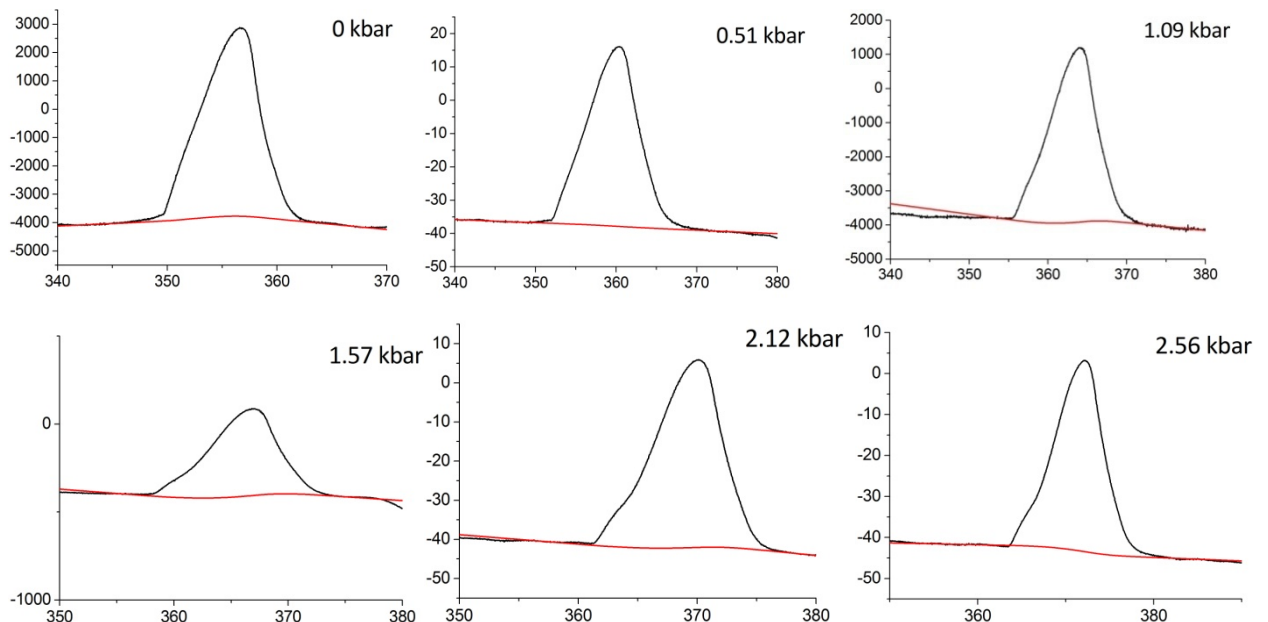


Figura A.1 Representació de les línies de base dels escalfaments de l'AMP i del senyal oferit pel Calato. Ordenades en mV i abscisses en K.

Refredaments

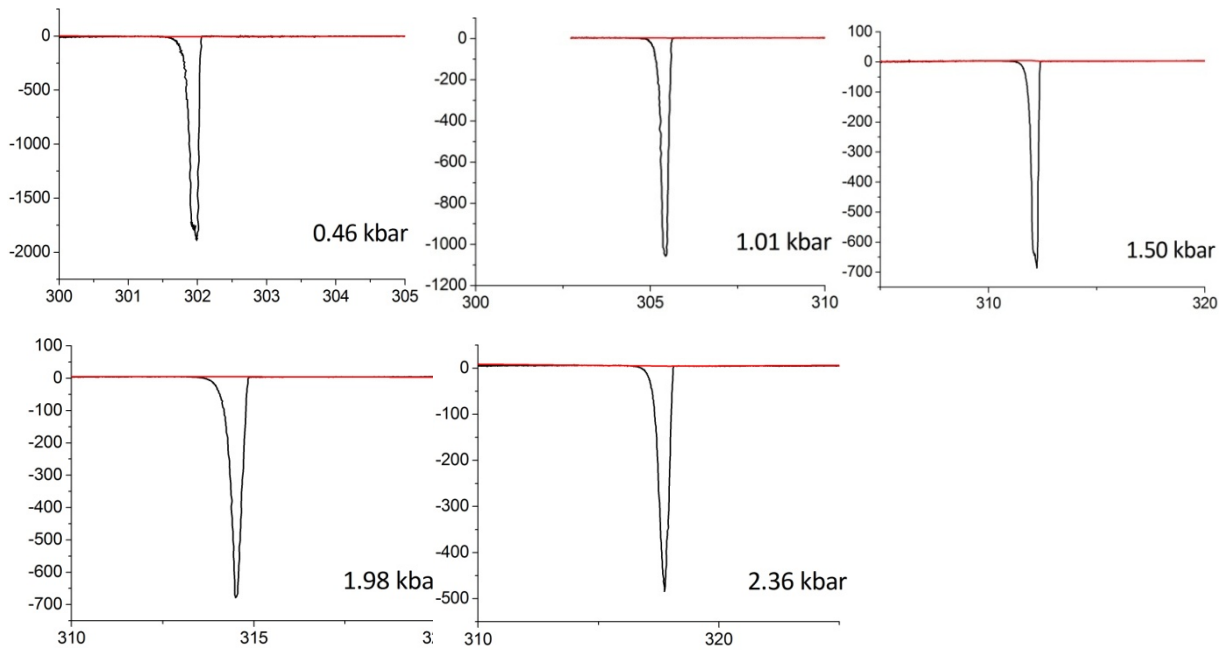
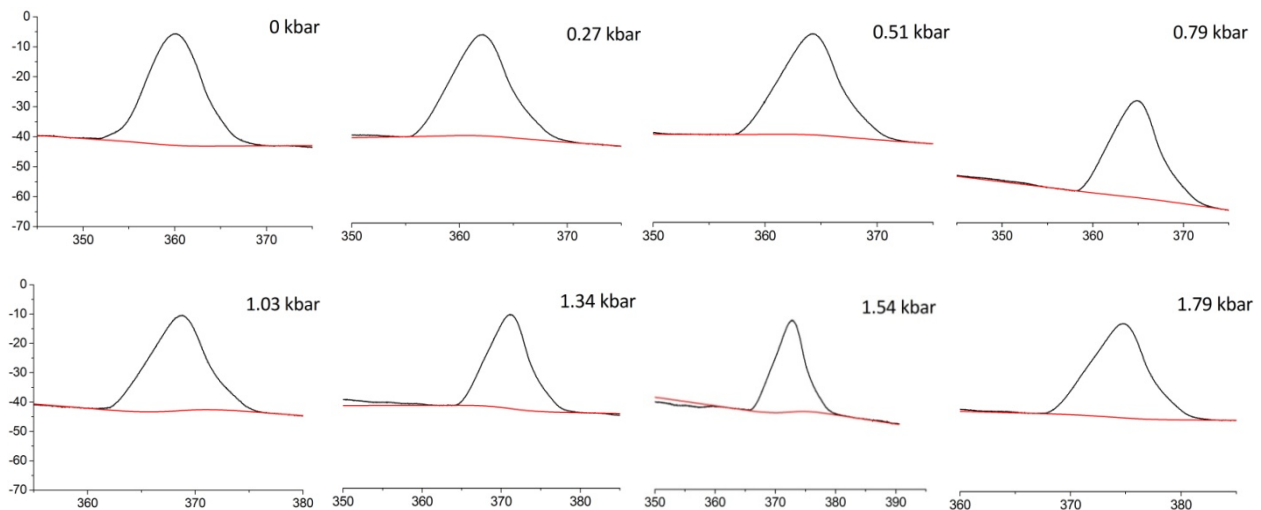


Figura A.2 Representació de les línies de base dels refredaments de l'AMP i del senyal oferit pel Calato. Ordenades en mV i abscisses en K.

PG

Escalfaments



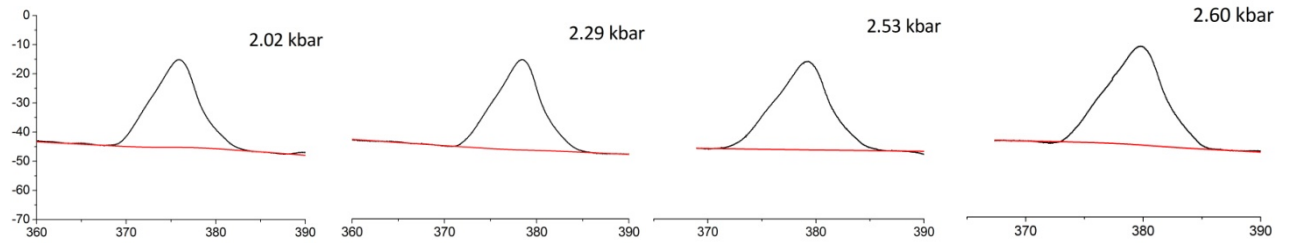


Figura A.3 Representació de les línies de base dels escalfaments del PG i del senyal oferit pel Calato. Ordenades en mV i abscisses en K.

Refredaments

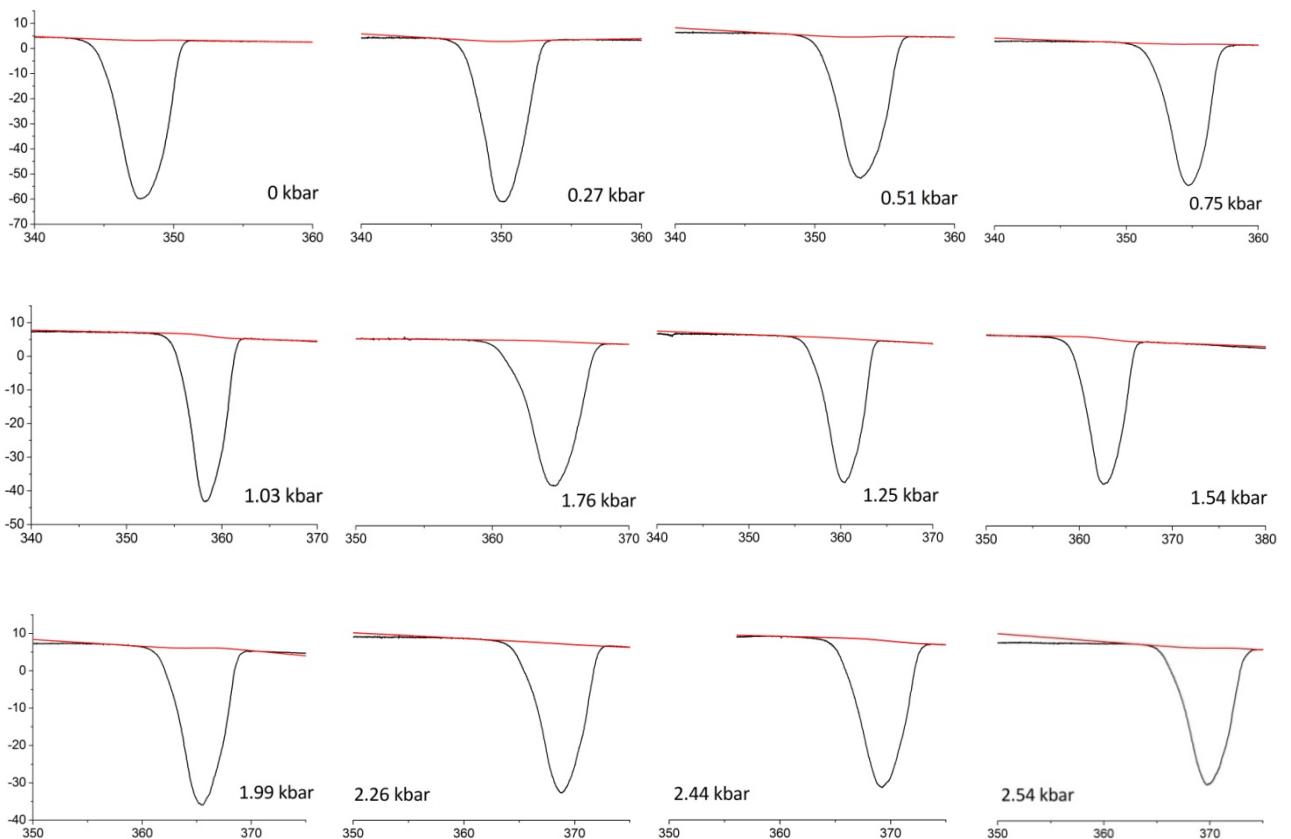


Figura A.4 Representació de les línies de base dels refredaments del PG i del senyal oferit pel Calato. Ordenades en mV i abscisses en K.

AGRAÏMENTS

Vull agrair al meu tutor Pol Lloveras per la seva dedicació i implicació. Gràcies per estar pendent fins i tot de l'últim detall del treball i per mostrar-se accessible i disponible en tot moment.

També voldria destacar a Josep Lluís Tamarit que va ser la primera persona amb qui vaig contactar i em va permetre fer aquest projecte, així com al personal de laboratori per mostrar-se sempre amables i disposats a ajudar.

Per últim, però no menys important, a la meua família. Gràcies als meus pares i germà, no només per aquets mesos del projecte sinó, per tots els ànims i suport que he rebut en els moments difícils durant el grau. 'El que hace todo lo que puede no está obligado a más'. Infinitament gràcies.